

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAGALI VIEIRA SANTIAGO BUCCO

**CONSTRUÇÃO E TESTES DE VALIDAÇÃO DE AMOSTRADORES
PASSIVOS PARA DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E OZÔNIO**

CURITIBA

2010

MAGALI VIEIRA SANTIAGO BUCCO

**CONSTRUÇÃO E TESTES DE VALIDAÇÃO DE
AMOSTRADORES PASSIVOS PARA DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E OZÔNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Andreas Friedrich Grauer

Coorientador: Prof. MSc. Mauricy Kawano

CURITIBA

2010

Bucco, Magali

Construção e testes de validação de amostradores passivos para dióxido de nitrogênio e ozônio / Magali Bucco. – Curitiba, 2011.
114 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Andreas Friedrich Grauer

Co-Orientador: Prof. MSc. Mauricy Kawano

Dissertação (Mestrado) - Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart,* Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Inclui Bibliografia.

1. Ozônio. 2. Nitrogênio. 3. Atmosfera - Poluição. I. Título. II. Grauer, Andreas Friedrich. III. Kawano, Mauricy. IV. Universidade Federal do Paraná.

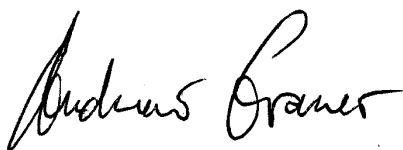
CDD 363.738

TERMO DE APROVAÇÃO

MAGALI VIERIA SANTIAGO BUCCO

CONSTRUÇÃO E TESTES DE VALIDAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS PARA DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E OZÔNIO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:



Orientador: Prof. Dr. ANDREAS GRAUER
Universität Stuttgart, MAUI



Prof. Dr. JÚLIO GOMES
Universidade Positivo



Prof. Dr. EDUARDO FELGA GOBBI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 08 de novembro de 2010.

DEDICATÓRIA

Aos meus maiores Mestres:

Meu pai, homem simples, honrado e sábio. Deixou saudades e um grande ensinamento: “A palavra de um homem deve valer mais que a própria assinatura”.

Minha mãe, mulher de fibra, inteligente, o “Porto seguro” de nossa família. Hoje, com arte, as suas mãos nos aquecem.

Ao Luiz, meu marido, amor da minha vida. E aos meus amados filhos, Francine e Guilherme, que a ela dão sentido!

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre me estendeu a mão nos momentos difíceis e também nos momentos felizes como este, resultado de todo esforço: a minha dissertação.

Ao SENAI Paraná e ao SENAI Departamento Nacional, indústrias de transformação: do aprender a ensinar a aprender. Somam parcerias e elevam o Brasil a uma grande Nação, processando informações e gerando um mundo de conhecimento.

À Universidade de Stuttgart, nas pessoas de Uwe, Daniela, Jörg e Klaus pela viabilidade da parceria com a Alemanha, incentivo e disponibilidade de acesso às novas tecnologias existentes e aplicadas.

À Universidade Federal do Paraná, à Professora Regina pela possibilidade do reconhecimento do curso.

Ao Alaer, Gerente da unidade SENAI-CIC, por possibilitar horas de estudo e pesquisa nas horas de trabalho.

Ao IAP, na pessoa da Sr.^a Aimara, que pela concessão de dados da Estação de Monitoramento, que geraram informações as quais, por sua vez, geraram conhecimento ao serem compartilhados.

Ao LACTEC, na pessoa do Sr. Eliseu, que colaborou solícitamente com dados e informações, possibilitando o início e término dos meus estudos.

Ao meu orientador, Andreas, Doutor em conhecimento, em humildade, em paciência. Terá sempre meu respeito e amizade! Muito obrigada!

Ao meu coorientador, Kawano, professor, parceiro de trabalho e amigo.

À Marielle, coordenadora técnica do mestrado, amiga e parceira de trabalho que sempre me incentivou quando as minhas dificuldades pareciam sem solução.

A todos os professores, grandes mestres, por colaborarem na construção deste conhecimento. Aos encontros e viagem que compartilhamos.

Ao Laboratório Ambiental da PUC, em nome do Jefferson, Adenilson e Roseli por oportunizarem o início de minha pesquisa com empréstimo de reagentes e troca de informações.

Aos amigos de mestrado, vivemos momentos únicos: durante as aulas, nos grupos de estudos, nos *coffee break*, nos almoços, nas reuniões e na inesquecível viagem de estudo a Stuttgart – Alemanha.

Ao Alfredo, o meu eterno agradecimento pela amizade e pelos ensinamentos.

À Deise, amiga querida, que sempre me incentivou e ajudou.

Ao grande Júlio, professor e amigo.

Aos amigos do SENAI de ontem e de hoje. Ao Santana, Maurício, Waldemar, pela ajuda na construção e dispositivo do meu amostrador passivo. À Maria Rosí, Patrícia, Tânia, Cibele, Rodrigo pelo apoio técnico e amizade. A todos que não estão aqui nomeados, amigos de sala de trabalho, dos laboratórios de prestação de serviços, do NAT, NET e NIT que, de forma direta ou indireta participaram, trocaram idéias e compartilharam desta minha jornada.

E agradeço à grande base de qualquer formação, a FAMÍLIA:

À minha irmã, minha melhor amiga, que amo e respeito, minha Táta.

À minha sogra e ao meu sogro, que nos guiam e nos dão força e Fé.

Aos meus cunhados e concunhadas, é nosso elo que fortalece a família.

À Niele, minha norinha, aos meus sobrinhos e sobrinhos-netos que estiveram presentes nesta jornada e que me deixam feliz por compartilharem comigo os grandes momentos deles!

... este excelente véu que nos protege, o ar, vejam só,
este bravo firmamento, teto majestoso riscado pela luz dourada,
não me parece mais do que uma congregação de vapores pestilentos...

William Shakespeare; Hamlet; 2.º ato, cena 2

RESUMO

Monitorar poluentes atmosféricos, quantificar impactos gerando informações para tomada de decisão, tanto na gestão urbana quanto na ambiental, colabora na prevenção de riscos à saúde e traz benefícios à sociedade. O monitoramento do ar utilizando amostradores passivos é uma ferramenta importante no levantamento da poluição de séries históricas, no mapeamento de áreas com influência urbana, industrial, rural e locais distantes. Destaca-se por ter baixo custo, fácil instalação e operação. O presente trabalho consistiu em construir e validar um modelo de amostrador passivo tipo emblema para detectar os poluentes atmosféricos NO_2 e O_3 . A amostragem foi realizada em placas de Petri de polietileno, contendo um filtro de fibra de vidro impregnado com solução absorvedora específica para cada gás, membrana de poliéster e tela de aço inox como barreiras de difusão. Conjuntos de 2, 3 e 4 amostradores passivos foram expostos no período de setembro de 2009 a maio de 2010. Para a quantificação da massa do poluente coletado utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS, com leitura em absorbância nos comprimentos de onda de 540 nm e 366 nm para NO_2 e O_3 , respectivamente. O tempo mínimo de exposição para cada poluente foi de 24 horas e máximo de 264 horas. As leituras dos amostradores passivos foram comparadas com as dos equipamentos automáticos, contínuos, da Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar da Praça Ouidor Pardinho em Curitiba, Paraná, onde os amostradores foram expostos. As concentrações acumuladas da Estação foram comparadas com a absorbância medida. A função de regressão foi construída para os poluentes NO_2 e O_3 . Os resultados mostraram um $R^2 = 0,961$ para o poluente NO_2 . Em 68,7% dos amostradores passivos para determinação de NO_2 expostos por 24 horas foi constatado um coeficiente de variação de 7,7 a 19,4%. A partir da equação de regressão foram calculadas a concentração média diária mínima de 18,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de 56,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a estação mediu concentração média diária mínima de 28,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de 48,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com desvio padrão de 48% e 13%, respectivamente. No entanto, uma função de regressão entre absorbância e concentração acumulada do ozônio não pode ser obtida, necessitando de novos estudos. O uso do amostrador passivo para determinação de poluição por NO_2 mostrou-se válido quanto à possibilidade de aplicação em novos pontos a serem ampliados na rede de monitoramento, na avaliação de pontos suspeitos de poluição, em outras cidades e locais afastados. Este tipo de amostrador foi eficiente na obtenção de resultados confiáveis para o fim proposto, principalmente considerando o fato do Estado do Paraná ter um déficit no monitoramento da qualidade do ar, contando apenas com três cidades com estações de monitoramento: em Curitiba, em Araucária e em Colombo.

Palavras-chave: Ozônio, dióxido de nitrogênio, poluição atmosférica, amostrador passivo, qualidade do ar.

ABSTRACT

Monitoring air pollutants, quantifying impacts generating information for decision making both in urban and environmental management help in preventing health hazards and bring benefits to the society. Monitoring the air through passive samplers is an important tool for measuring historical series of pollution as well as for mapping out the areas with influence on urban, industrial, rural and far away locations. It stands out for being low cost, easy to assemble and operate. The current study consisted of building and authenticating a model type of passive sampler model badge to detect NO₂ and O₃ air pollutants. The sampling was carried out through polyethylene Petri plates containing a fiberglass filter soaked in a specific adsorbent solution for each individual gas, a polyester membrane and steel screen as diffusion barriers. Sets of 2, 3 and 4 passive samplers were exposed in the period from September 2009 to May in 2010. A UV-VIS spectrophotometer was used to quantify the mass of pollutant collected, with absorbance readings at a wavelength of 540 nm and 366 nm for NO₂ and O₃, respectively. The minimum exposure time for each pollutant was 24 hours and the maximum exposure time was 264 hours. Passive samplers readings were compared to those made by the automatic and continuous equipment of the Air Quality Monitoring Station at Ouidor Pardini Square in Curitiba, Paraná where the samplers were exposed. The accumulated concentrations at the Station were compared to the absorbance measured. The regression function was built for NO₂ and O₃ pollutants. The results showed a $R^2 = 0.961$ for NO₂ pollutant. In 68.7% of passive samplers for the determination of NO₂ exposed for 24 hours a coefficient of variation of 7,7 to 19.4% was found. From the regression equation, we have calculated the minimum daily average concentration of 18,99 µg/m³ and a maximum of 56.12 µg/m³ while the station measured the minimum daily average concentration of 28.13 µg/m³ and the maximum 48.84 µg/m³, with a standard deviation of 48% and 13% respectively. However, a regression function between the absorbance and the accumulated concentration of ozone cannot be obtained which demands further studies. The use of passive sampler for the determination of NO₂ pollution was useful as far as to the applicability in new points to be expanded in the monitoring network, in the evaluation of suspected pollution points, in other cities and far away locations. This type of sampler was effective in obtaining reliable results for its purpose, especially taking into consideration the fact that the state of Paraná has a deficit in monitoring air quality, having only three monitoring cities in Curitiba, Araucária and Colombo.

Key-words: Ozone, nitrogen dioxide, atmospheric pollution, passive sampler, air quality.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES: PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS.	25
FIGURA 2 – VARIAÇÃO DE TEMPO E DEPENDÊNCIA DE NO, NO ₂ , NMHC E O ₃	29
FIGURA 3 – ROSA DOS VENTOS - FREQUÊNCIA DOS VENTOS NAS ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR.	36
FIGURA 4 – CONDIÇÕES DE DISPERSÃO NAS ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR EM 2008 E 2009.....	39
FIGURA 5 – INVERSÃO TÉRMICA EM CURITIBA	40
FIGURA 6 – TUBO DE PALMES PARA COLETA DE GASES BASEADO NA 1.ª LEI DE FICK.	47
FIGURA 7 – MAPA DA DIVISÃO DE BAIRROS DE CURITIBA	55
FIGURA 8 – LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO NA PRAÇA OUVIDOR PARDINHO.	56
FIGURA 9 – VISTA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR	56
FIGURA 10 – EQUIPAMENTOS AUTOMÁTICOS PARA DETERMINAÇÃO DOS POLUENTES NO ₂ (A) E O ₃ (B).	57
FIGURA 11 – MODELO DO AMOSTRADOR PASSIVO	58
FIGURA 12 – SUPORTE PARA INSTALAÇÃO DOS AMOSTRADORES NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR	61
FIGURA 13 – FIXAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO SUPORTE PARA COLETA DE AMOSTRAS .	62
FIGURA 14 – CONJUNTO DE TRIPLICATA E BRANCO DE AMOSTRADORES PARA COLETA DE NO ₂	62
FIGURA 15 – AMOSTRADORES DE NO ₂ EXPOSTOS POR QUATRO DIAS.....	63
FIGURA 16 – CONJUNTO DE BRANCO E TRIPLICATA DE AMOSTRADORES PARA COLETA DE O ₃	63
FIGURA 17 – AMOSTRADORES DE O ₃ EXPOSTOS POR CINCO DIAS	64
FIGURA 18 – ESPECTROFOTÔMETRO UV / VIS	65
FIGURA 19 – FILTRO DE NO ₂ DESINTEGRADO NO ERLLENMEYER EM AQUECIMENTO NA ESTUFA.	65
FIGURA 20 – REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DE NO ₂	66
FIGURA 21 – CUBETAS E BALÃO COM O DIAZO COMPOSTO FORMADO NA DETERMINAÇÃO DE NO ₂	66
FIGURA 22 – CUBETA COM O BRANCO E COM A SOLUÇÃO REAGENTE COM O ₃	67
FIGURA 23 – ROSA DOS VENTOS DO PERÍODO DE OUT/2009 A MAIO/2010.....	70
FIGURA 24 – VARIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DOS POLUENTES, ESTAÇÃO OP, ANO DE 2009.	70
FIGURA 25 – COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DA ESTAÇÃO SANTA CÂNDIDA, VELOCIDADE E DIREÇÃO DO VENTO DA ESTAÇÃO OUVIDOR PARDINHO, NO PERÍODO DE ESTUDO.....	71

FIGURA 26 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA HORÁRIA E MÉDIA DIÁRIA DE NO ₂ COM O LIMITE PADRÃO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO NO PERÍODO.	73
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA HORÁRIA E MÉDIA DIÁRIA DE O ₃ COM O LIMITE PADRÃO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO NO PERÍODO.	74
FIGURA 28 – MÉDIA MENSAL DE NO ₂ (A) E MÉDIA MENSAL DE O ₃ (B), DURANTE O PERÍODO DA PESQUISA.	75
FIGURA 29 – VARIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA NO PERÍODO DE OUT/09 A MAIO/10	76
FIGURA 30 – OCORRÊNCIAS DAS CONCENTRAÇÕES EM ZONAS LÍMITROFES E A PREDOMINÂNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO.	77
FIGURA 31 – ROSA DOS VENTOS DA ESTAÇÃO OP NO PERÍODO DE OUT/09 E MAIO/10.	78
FIGURA 32 – AMOSTRADORES, LEITURAS DAS ABSORBÂNCIAS, COLORAÇÕES RESPECTIVAS ÀS CONCENTRAÇÕES APÓS EXPOSIÇÃO DE QUATRO DIAS.	79
FIGURA 33 – ESCALA COLORIMÉTRICA DE CONCENTRAÇÕES DE NO ₂ DAS DIVERSAS CAMPANHAS	80
FIGURA 34 – EXPOSIÇÃO DE 1 DIA (A) E EXPOSIÇÃO DE 4 DIAS (B)	81
FIGURA 35 – CORRELAÇÃO ENTRE A ABSORBÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS EM 39 CAMPANHAS E A CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DOS AMOSTRADORES AUTOMÁTICOS DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO	87
FIGURA 36 – FUNÇÃO DE REGRESSÃO ENTRE ABSORBÂNCIA E CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DE NO ₂ DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.	88
FIGURA 37 – DESVIO PADRÃO MÁXIMO E MÍNIMO DE CADA CAMPANHA	90
FIGURA 38 – FAIXA DE ABSORBÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS	91
FIGURA 39 – DESVIO ENTRE AS CONTRAÇÕES ACUMULADAS DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO E AS CONCENTRAÇÕES CALCULADAS DOS AMOSTRADORES PASSIVOS	91
FIGURA 40 – AMOSTRADORES APÓS EXPOSIÇÃO DE SETE DIAS.	93
FIGURA 41 – EXPOSIÇÃO DE AMOSTRADORES PARA ABSORÇÃO DE OZÔNIO DURANTE O PERÍODO DE 6 DIAS.	93
FIGURA 42 – VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÕES DE ACORDO COM A QUANTIDADE DE OZÔNIO ABSORVIDO.	94
FIGURA 43 – QUEDA DA TELA DE AÇO E CONTATO DA TELA COM O FILTRO IMPREGNADO DE SOLUÇÃO ABSORVEDORA	94
FIGURA 44 – CORRELAÇÃO ENTRE A ABSORBÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS EM 39 CAMPANHAS E A CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.	100
FIGURA 45 – FUNÇÃO DE REGRESSÃO ENTRE ABSORBÂNCIA E CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.	101

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – TEMPO DE RESIDÊNCIA E COMPOSIÇÃO DE ALGUNS GASES NA ATMOSFERA	22
QUADRO 2 – EXEMPLOS DE FONTES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	23
QUADRO 3 – ALGUNS DOS PRINCIPAIS EFEITOS DOS POLUENTES NA SAÚDE HUMANA.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
QUADRO 4 – DADOS PRINCIPAIS DE CURITIBA.	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO AR NATURAL	20
TABELA 2 – PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	33
TABELA 3 – ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR E SUA QUALIFICAÇÃO	34
TABELA 4 – TEMPERATURA , UMIDADE RELATIVA, VELOCIDADE E DIREÇÃO DO VENTO MÍNIMA E MÁXIMA NO MÊS, DA RMC	72
TABELA 5 – MÉDIAS MENSAIS DE NO ₂ , O ₃ , TEMPERATURA, UMIDADE RELATIVA, VELOCIDADE DO VENTO E DIREÇÃO DO VENTO	74
TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA HORÁRIA NO PERÍODO DE OUT./09 A MAIO/10	76
TABELA 7 – COMPARATIVO ENTRE DIREÇÃO DO VENTO E AS CONCENTRAÇÕES DOS POLUENTES NO LIMITE DA QUALIDADE DO AR DE BOA PARA REGULAR	77
TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO ₂	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO CALCULADA NO PERÍODO, DIÁRIA E MÉDIA DIÁRIA.....	89
TABELA10 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O ₃	95

LISTA DE SIGLAS

CETESB	– Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLP	– Camada Limite Planetária
CONAMA	– Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	– Compostos orgânicos voláteis
DETRAN	– Departamento Estadual de Trânsito
HC	– Hidrocarbonetos
IAP	– Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	– Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	– Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPPC	– Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IQA	– Índice da Qualidade do Ar
LACTEC	– Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
NMHC	– Hidrocarbonetos não metano
ONU	– Organização das Nações Unidas
PAN	– Peroxiacetileno
PCPV	– Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso
PRONAR	– Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PS	– Partículas em Suspensão
RMC	– Região Metropolitana de Curitiba
SEMA	– Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SENAI	– Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SIMEPAR	– Sistema Meteorológico do Paraná
SPPT	– Sociedade Paulista de Pneumologia e Tisiologia
UNESCO	– Organização Educacional, Científica e Cultural das Nações Unidas
UV	– Ultravioleta
VIS	– Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO GERAL	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.3	JUSTIFICATIVA	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	AR ATMOSFÉRICO	20
2.2	POLUIÇÃO DO AR	21
2.2.1	Transformações Químicas na Atmosfera.....	21
2.2.2	<i>Smog</i>	22
2.3	FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	23
2.3.1	Poluentes Atmosféricos Veiculares.....	25
2.3.1.1	Aldeídos (RCHO)	27
2.3.1.2	Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	28
2.3.1.3	Hidrocarbonetos (HC)	30
2.3.1.4	Ozônio (O ₃).....	31
2.4	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	32
2.4.1	Legislação Estadual do Paraná	34
2.5	FATORES QUE INFLUENCIAM NA DISPERSÃO DOS POLUENTES.....	35
2.5.1	Vento.....	36
2.5.2	Turbulência.....	37
2.5.3	Estabilidade Atmosférica.....	37
2.5.4	Inversão Térmica.....	38
2.5.5	Aspectos Climáticos e Meteorológicos da Região Metropolitana de Curitiba	38
2.6	ALGUNS DOS PRINCIPAIS EFEITOS DOS POLUENTES NA SAÚDE HUMANA.....	41
2.7	AMOSTRAGEM DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	45
2.7.1	Amostragem Ativa	45
2.7.2	Amostragem Passiva	45
2.7.3	Princípios Teóricos de Amostradores Passivos.....	46
2.8	MODELOS E MÉTODOS DE AMOSTRADORES PASSIVOS	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	LOCAL DE ESTUDO	54
3.2	CONSTRUÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO	58
3.3	VIDRARIAS	58
3.4	REAGENTES.....	59
3.4.1	Reagentes e Soluções para Determinação de NO ₂	59
3.4.2	Reagentes e Soluções para Determinação de O ₃	60
3.5	PREPARO DOS AMOSTRADORES	60

3.6	EXPOSIÇÃO DOS AMOSTRADORES NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR.....	61
3.6.1	Exposição do NO ₂	62
3.6.2	Exposição do O ₃	63
3.7	DETERMINAÇÃO DE NO ₂ E O ₃	64
3.7.1	Análise de NO ₂	65
3.7.2	Análise de O ₃	66
3.8	CONSTRUÇÃO DA FUNÇÃO DE REGRESSÃO.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	DADOS GERADOS PELA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.....	69
4.1.1	Rosa dos Ventos, Médias Diárias, Mínimos e Máximos dos Poluentes da RMC	69
4.1.2	Concentrações de NO ₂ e O ₃	72
4.2	CAMPANHA DE NO ₂	78
4.3	CAMPANHA DE O ₃	92
5	CONCLUSÃO.....	103
5.1	RECOMENDAÇÕES	105
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

O homem tem necessidades fisiológicas que são supridas por alimento, água e ar. Algumas diferenças entre tais necessidades são marcantes e de fácil percepção, estima-se a falta do alimento por mais de trinta dias e a de beber água entre três a cinco dias como suportáveis, mas a falta do ar não pode exceder mais que poucos minutos. O consumo do ar é contínuo, obrigatório, em torno de 15 kg diariamente para um adulto (DERISIO, 2000). O recurso ar é também indispensável para animais, vegetação e importante na combustão, nos processos industriais, entre outros.

O ar é composto por uma mistura de gases, sendo principalmente constituído por nitrogênio (78,11%), oxigênio (20,95%), argônio (0,93%) e dióxido de carbono (0,03%). Parte dos gases liberados no ar, seja poluente ou natural, é oxidado e seus produtos finais são depositados na superfície da Terra e, com o passar do tempo, limpam a atmosfera. O fenômeno que explica o fato da Terra ser um ambiente oxidante é a presença de alta concentração de oxigênio diatômico (O_2) (BAIRD, 2002).

O aumento da população e de sua atividade no exercício do progresso, na busca do conforto, do aumento econômico acrescenta componentes na atmosfera, substâncias nocivas ou que se tornam nocivas quando somadas aos poluentes naturais devido ao aumento da concentração, desencadeando interações, tornando o ar mais poluído. São poluentes atmosféricos, as substâncias gasosas, sólidas ou líquidas presentes na atmosfera, com potencial de causar poluição. Os principais poluentes atmosféricos são produzidos na queima incompleta de combustíveis pelos motores dos veículos, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxidos de enxofre (SO_2), hidrocarbonetos (HC), aldeídos (HCO), material particulado (MP) e fuligem, podendo ser qualificados e quantificados pelo monitoramento da qualidade do ar e de pesquisas. A natureza do combustível (gasolina, álcool, diesel, gás natural, outros) influencia na composição e proporção dos gases produzidos (BRITO, 2005).

As condições meteorológicas determinarão a diluição dos poluentes na atmosfera em maior ou menor grau. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de

São Paulo (CETESB, 2010), a interação entre as fontes de poluição e a atmosfera é que definirá o surgimento dos efeitos adversos da poluição do ar.

Em Curitiba, a frota de veículos cadastrados aumentou em 4,5% de 2008 para 2009, de acordo com o Departamento Estadual de Trânsito (DETRAN/PR, 2009). A emissão neste caso é próxima ao solo, diferente das chaminés das indústrias, afetando diretamente a população.

Os efeitos de poluentes atmosféricos sobre a saúde afetam a população de forma variável, dependendo da concentração, do local e tempo de exposição. Monitorar a poluição ambiental atmosférica é fundamental para que medidas sejam tomadas em relação à prevenção e diminuição de riscos à saúde, consequentemente melhorando o bem-estar do homem, resultando em benefícios ao meio ambiente, à economia local, municipal e estadual, conforme o grau e a extensão. O monitoramento do ar pode ser realizado através de medições por equipamentos automáticos, amostragens ativas, eficientes, mas de custo elevado ou utilizando amostradores passivos, simples, de fácil operação, baixo custo, porém sem resultados instantâneos. O monitoramento da qualidade do ar, por amostragem ativa ou passiva, fornece subsídios na identificação do grau de exposição dos receptores.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um modelo de amostrador passivo dos poluentes atmosféricos, dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3), possibilitando seu uso em estudos, monitoramentos atmosféricos e ambientes externos, utilizando como referência a função de regressão a partir dos dados das concentrações medidas por analisadores de equipamentos automáticos, contínuos, da Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar na Praça Ouvidor Pardinho em Curitiba – PR.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir um modelo de amostrador passivo do tipo emblema.

- Identificar e definir o tempo de exposição para melhor desempenho do amostrador passivo.
- Construir a função de regressão a partir dos resultados das análises de laboratório e dos resultados das concentrações dos equipamentos automáticos da estação de monitoramento da qualidade do ar.
- Validar o amostrador passivo através da função de regressão.

1.3 JUSTIFICATIVA

A técnica mais utilizada e aplicada no monitoramento atmosférico é a ativa, através de equipamentos em processos contínuos, com tecnologia informatizada. Exemplo disto é a rede de monitoramento da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), considerada adequada para avaliação da qualidade do ar, com sete estações automáticas ativas, uma desativada desde 2006, e cinco manuais. Devido ao crescimento da RMC, o número de estações ativas torna-se limitada e seu alto custo inviabiliza a construção de novas redes de acordo com esse crescimento.

No entanto, o amostrador passivo por sua característica de manejo simples, sem demanda energética no processo da coleta, poderá ser utilizado, com a finalidade de monitorar e ou avaliar concentrações dos poluentes NO_2 e O_3 em qualquer região, em área industrial, urbana com ou sem influência industrial, em locais distantes, externos ou internos, como por exemplo, bairros afastados, áreas com desenvolvimento desordenado e problemas de infraestrutura, áreas de risco, áreas rurais, com a vantagem de avaliar muitos pontos ao mesmo tempo, mapear melhor a qualidade do ar, e relacionar a poluição com problemas de saúde da população.

Outra motivação para o desenvolvimento deste trabalho é o didático, a possibilidade de, com o resultado deste estudo, incentivar a pesquisa com os alunos do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/PR, produzindo inventários sobre estes poluentes atmosféricos, em vários pontos da região metropolitana de Curitiba e despertar-lhes sobre a importância da prevenção da poluição atmosférica, pois as grandes campanhas giram em torno do resíduo sólido e da água.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AR ATMOSFÉRICO

Segundo BUENO (1975), ar é um substantivo, masculino que significa:

- mistura gasosa que constitui a atmosfera.
- vento (ar que está em movimento).
- clima (conjunto de condições do tempo como temperatura, umidade, vento, que determinam o estado médio da atmosfera nas diversas regiões da Terra).

O ar é indispensável a qualquer tipo de vida na Terra. Mesmo considerando a composição do ar atmosférico puro, há normalmente pequena quantidade de poeira de origem vegetal ou animal e também bactérias e odores agradáveis ou não ao olfato, provenientes de gases de origem animal ou vegetal (MACINTYRE, 1990).

Qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar, por exemplo, impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde é considerado um poluente atmosférico (CONAMA, 1990). Os componentes gasosos do ar naturalmente limpo estão listados na TABELA 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO AR NATURAL

Volume de conteúdo em relação ao ar seco (%)		
Oxigênio	(O ₂)	20,93
Nitrogênio	(N ₂)	78,10
Argônio	(Ar)	0,9325
Dióxido de carbono	(CO ₂)	0,03 - 0,04
Hidrogênio	(H ₂)	0,00005
Neônio	(Ne)	0,0018
Hélio	(He)	0,0005
Criptônio	(Kr)	0,0001
Xenônio	(Xe)	0,000009

FONTE: (BAUMBACH, 1998; BOUBEL, 1994)

2.2 POLUIÇÃO DO AR

Poluição do ar é definida como a presença ou lançamento no ambiente atmosférico de substâncias em concentrações suficientes para interferir direta ou indiretamente na saúde, na segurança e no bem-estar do homem (DERISIO, 2000), estendendo-se também aos animais, aos vegetais e à vida microbiológica; provocando danos aos materiais; interferindo no gozo da vida e no uso da propriedade (MOTA, 2006).

Um poluente pode ser considerado um contaminante responsável por causar um efeito adverso ao ambiente [...] Uma melhor definição seria que um contaminante é um potencial poluente (TRESMONDI, 2003). Observando que tanto os contaminantes como os poluentes podem ser quaisquer substâncias que ocorram no meio ambiente acima dos níveis normais e o que os diferencia é, respectivamente, não causar algum efeito danoso aos recursos ambientais e afetar a qualidade e recursos ambientais de forma danosa.

De acordo com Baird (2002), o exemplo mais conhecido de poluição do ar é o *smog*, um misto de névoa e fumaça, causado principalmente por emissões provenientes de automóveis, que ocorre em muitas cidades do mundo. O *smog* provoca dificuldade respiratória, irritação nos olhos e também redução da visibilidade, resultante de reações na atmosfera entre certos hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e o ozônio (MACINTYRE, 1990).

2.2.1 Transformações Químicas na Atmosfera

A atmosfera terrestre contém, além de oxigênio altamente reativo, diversos compostos em pequenas concentrações que podem atuar como reagentes e / ou catalisadores e como fonte de energia a luz solar, promovendo reações (fotólise). Estas reações dependem de vários fatores, como temperatura, concentração dos reagentes, reatividade das moléculas e outros. As velocidades das transformações podem levar minutos, horas e até anos. A capacidade de reagir dos compostos é conhecida como tempo de residência. Por exemplo, o tempo médio de residência do

dióxido de nitrogênio é de um dia, podendo atuar em qualquer direção e distância que o vento levá-lo (ROCHA et al., 2009). Alguns exemplos do tempo de residência de alguns compostos na atmosfera são apresentados no QUADRO 1.

Compostos	Tempo de residência (a: anos; d: dias; h: horas)	Composição (ppb: parte por bilhão)
Dióxido de carbono (CO ₂)	4 a	360000
Monóxido de carbono (CO)	0,1 a	100
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 d	0,3
Óxido nitroso (N ₂ O)	85 a	310
Óxido nítrico (NO)	1 d	0,1
Metano (CH ₄)	8 a	1600

QUADRO 1 – TEMPO DE RESIDÊNCIA E COMPOSIÇÃO DE ALGUNS GASES NA ATMOSFERA
FONTE: ADAPTADO DE ROCHA et al. (2009).

2.2.2 Smog

A origem da palavra *smog* é inglesa, formada pela união de *smoke* (fumaça por causa da cor cinza) e *fog* (neblina, nevoeiro). O termo *smog*, hoje em dia, é amplamente aplicado às condições de poluição atmosférica caracterizada pela redução significativa da visibilidade e não se leva em consideração os tipos de poluentes, as fontes ou processo de formação do *smog*, (GODISH, 2004). O *smog* se forma em grandes cidades, devido à poluição elevada do ar, provocada pela queima de combustíveis fósseis, gasolina e diesel, como consequência do tráfego intenso e /ou de regiões industrializadas.

São conhecidos dois tipos quimicamente diferentes na formação de *smog*, o de Londres e o de Los Angeles. O de Londres, de caráter redutor, por ação de luz solar, o SO formado no aquecimento das casas, no inverno, é convertido em SO₂ ativo e através de reação deste com o oxigênio molecular da atmosfera, forma com a umidade do ar um aerosol de ácido sulfúrico. O *smog* do tipo de Los Angeles ocorre por reação do ozônio fotoquímico, com hidrocarbonetos insaturados formando peroxicompósitos, formaldeído e outras substâncias e por causa do acúmulo de peróxidos formados, é denominado de oxidante. Neste caso, as características climáticas, como a incidência de sol, ausência de ventos, não favorece a dispersão dos poluentes, favorecendo a formação do *smog*.

No Brasil, a capital que mais sofre com o problema do fenômeno do *smog* é São Paulo, no período do inverno, em dias com maior intensidade de sol e pouco vento, deixando a cidade envolta em névoa. As pessoas mais sensíveis sentem e sofrem com o desconforto gerado pelos oxidantes aldeídos e nitrato de peroxiacetila (PAN), Rocha (2009).

2.3 FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

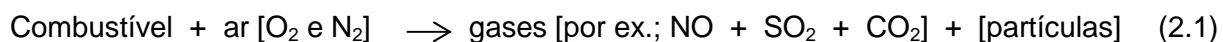
A poluição do ar pode ser de origem natural ou antrópica e alguns exemplos de fontes de poluentes atmosféricos estão apresentados no QUADRO 2.

Fontes Naturais	Poluentes	Fontes antrópicas	Poluentes
Erupções vulcânicas	SO ₂ , Partículas, Hg	Indústria	MP, SO _x , NO _x , H ₂ S
Solo e água	N ₂ O	Transportes	MP, CO, NO _x , SO ₂
Processos biológicos	H ₂ S, CH ₄ , CO ₂	Queima de lixo	SO _x , NO _x , HCl
Queima da vegetação	SO _x , NO _x , CO, CO ₂ , HC	Processos de refrigeração	CFC

QUADRO 2 – EXEMPLOS DE FONTES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS
FONTE: ADAPTADO DE MOTA (2006)

As fontes de poluição atmosféricas podem ser móveis, por exemplo, os trens, aviões, embarcações e os veículos automotivos, ou fixas como a indústria, vulcão e maresia.

A queima de um material (combustão) com o oxigênio do ar é um processo que libera gases e partículas, representada pela reação:



As partículas formadas podem ser visíveis por ter um tamanho maior como a fumaça, por exemplo, e invisíveis como os gases formados na combustão que não têm cheiro ou não são detectados pela pequena concentração emitida. É de fundamental importância conhecer a composição química do combustível, porque se houver enxofre na composição, irá formar como produto o dióxido de enxofre. No entanto, os óxidos de nitrogênio independem da composição do material queimado, pois são formados em todas as combustões (ROCHA et al. 2009).

Alcançar uma qualidade do ar sadio pressupõe o controle das fontes de emissão de poluentes atmosféricos (SILVA, 1997).

Os poluentes são classificados em primários e secundários, mostrados na FIGURA 1 (MOTA, 2006):

- Poluentes Primários: são aqueles emitidos diretamente de fonte de emissão, como as indústrias, os escapamentos e motores, as queimadas da agricultura, aterros sanitários, solventes de tintas. Como exemplos, têm-se o dióxido de enxofre, óxido e dióxido de nitrogênio, hidrocarbonetos e partículas em suspensão (PS).
- Poluentes Secundários: são aqueles obtidos a partir das reações dos poluentes primários na atmosfera, por exemplo, através da sua formação por oxidações fotoquímicas como é o ozônio (O_3), que provoca danos ao meio ambiente e outros como o peroxiacetilnitrato (PAN), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os aldeídos.

De acordo com Rocha et al. (2009), o senso comum é de que a atmosfera é composta somente por gases, mas existe disperso no ar um material sólido, como a poeira em suspensão, pólen, micro-organismos. Há também uma porção líquida dispersa, resultante da condensação principalmente do vapor d'água, composta de gotículas, na forma de neblinas, nuvens e chuvas. Carvalho et al. (2004) argumentam que os poluentes atmosféricos em forma de matéria, na atmosfera urbana, em função do seu estado físico podem ser enquadrados em dois grupos: como material particulado (partículas sólidas ou líquidas emitidas por fontes de poluição do ar ou formadas na atmosfera) e como gases e vapores, poluentes na forma molecular denominados de gases permanentes (dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, dióxido de nitrogênio) ou poluentes na forma transitória de vapor (vapores orgânicos em geral).

Curitiba tem um dos mais altos índices de motorização do país, a média de um carro para cada 1,67 habitantes, e na última década teve um aumento na frota de veículos maior do que o crescimento da população (PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA, 2009).

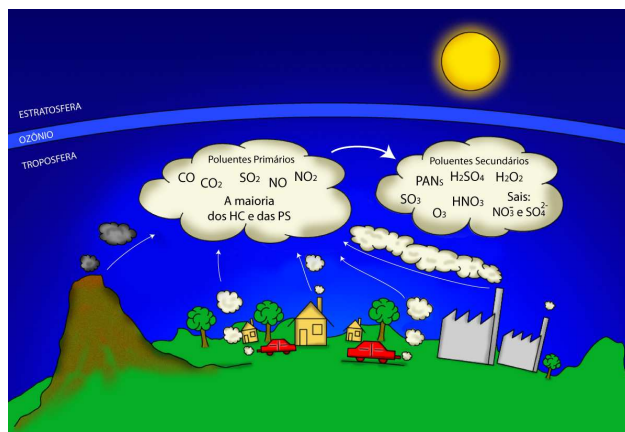


FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES: PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS.
 FONTE: ADAPTADO DE QUALIDADE DO AR – QUALAR, 2010.

2.3.1 Poluentes Atmosféricos Veiculares

Dos padrões de emissão para fontes móveis segundo a Resolução SEMA-PR 54/06 (Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Paraná) tem-se:

Artigo 72 - Os Padrões de Emissão para fontes móveis a serem observados no Estado do Paraná serão os mesmos fixados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Segundo Ribeiro (2008), o setor de transporte é um dos mais complexos na obtenção de redução significativa nas emissões, por causa da multiplicidade de agentes envolvidos e ao ônus político necessário ao implemento de mudanças. O maior problema para a redução das emissões é o alto custo político das medidas a serem tomadas e, com respeito ao aquecimento global, no capítulo cinco do Painel Intergovernamental de Mudanças Climática (IPCC, 2010) o setor de transportes a qual ela coordenou, responde mundialmente por 23% das emissões de CO₂ e cresce 2% ao ano.

Um transporte não sustentável é aquele que tem alto consumo de energia e não utiliza fontes de energia renováveis, transporta poucos bens e pessoas ao mesmo tempo, colabora para o efeito estufa, provoca aquecimento do planeta contaminando o ar e ainda produz lixo tóxico ou de difícil degradação, causando impactos ambientais, problemas à saúde humana e também prejuízos econômicos. Em contrapartida, o transporte para ser caracterizado como sustentável deve ser eficiente, ter baixo custo e não ser poluidor Feldmann (2008) declara ainda o

transporte como parte de um setor estratégico para qualquer país, mas que o mesmo cada vez polui mais.

Rocha et al. (2009) argumentam sobre os transportes que utilizam biocombustível como fonte renovável e que não são considerados limpos (porque ele ainda polui), pela ciência ambiental. A explicação deve-se à transformação constante de alguns elementos químicos, mudança de fases, migrando entre os diversos compartimentos, hidrosfera, litosfera, atmosfera e biota, chamado de ciclo biogeoquímico. A contabilização do material que entra em um compartimento e dele saem é denominada de balanço material, isto explica o fato do uso do biocombustível pouco interferir no balanço do carbono na atmosfera, porque o dióxido de carbono durante a queima do biocombustível será consumido pelo processo da fotossíntese na produção do vegetal gerador, resultando em balanço zero na atmosfera, enquanto, o combustível de origem fóssil gera um balanço positivo, ou seja, deixa poluentes na atmosfera, não havendo sumidouro, resultando em balanço zero como no caso dos biocombustíveis. Mas o problema está nos macronutrientes envolvidos na formação da biomassa, como o enxofre, nitrogênio, fósforo e potássio, pois não existem mecanismos similares ficando estes anualmente incorporados ao solo na forma de fertilizantes. Neste caso, o balanço é diferente de zero, acumulando material em compartimentos do ambiente, afetando a qualidade de corpos de água, solo e atmosfera. Os autores relevam o fato do ciclo biogeoquímico do nitrogênio ativo ter sido muito modificado pela ação antrópica e atualmente a sua quantidade ter dobrado no ambiente. O nitrogênio ativo é responsável por provocar problemas ambientais locais, regionais como a chuva ácida, a contaminação de águas e com potencial para afetar a biodiversidade vegetal de florestas naturais. No entanto, na utilização do álcool combustível em motores, são emitidos formaldeído e acetaldeído, gases tóxicos, pela descarga do cano de escapamento. Mas o álcool emite menos monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre que o petróleo. No entanto, para emissão de óxido de nitrogênio, ambos emitem da mesma forma e o óxido de nitrogênio é precursor do ozônio e da chuva ácida.

Os gases cujos limites estão definidos na legislação veicular brasileira são o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), aldeídos (RCHO). A quantidade emitida dos gases depende de um conjunto de

fatores relacionados ao veículo, como o ano do veículo, a forma de condução, o tipo de combustível e, se este for adulterado, aumenta a emissão.

Em um estudo realizado em São Paulo – capital, proveniente de fontes móveis, foram identificados e quantificados trinta e três espécies de compostos orgânicos voláteis (COVs), com mais de três carbonos. Sendo as dez espécies orgânicas mais abundantes encontradas em ordem decrescente de concentração: buteno, tolueno, butano, pentano, benzeno, hexano, m-p xileno, o-xileno, isobutano e heptano (PRETTO, 2006).

O coordenador de Programas de Qualidade do Ar do Ministério do Meio Ambiente, Rudolf de Noronha (ESTADÃO, 2009), ressalta que "até cidades que não têm uma frota tão grande acabam afetadas pela poluição veicular, tanto por causa da mobilidade de pessoas quanto pela ação dos ventos, que carregam os poluentes" ao se referir sobre a condição crítica para ozônio não apenas na Grande São Paulo, como ao redor das áreas de São José dos Campos [...] incluindo municípios de pequeno porte.

2.3.1.1 Aldeídos (RCHO)

Dos gases orgânicos, os aldeídos são um dos mais abundantes na atmosfera e várias são as fontes, podendo ser resultante da queima incompleta de combustível e biomassa, por exemplo. No Brasil, nos grandes centros urbanos, devido ao uso de álcool hidratado e gasolina misturada com álcool anidro como combustível de automóveis, os gases orgânicos mais abundantes na atmosfera devido a essa queima são o acetaldeído e formaldeído, em menor quantidade. Os aldeídos também são formados diretamente na atmosfera, através de reações de óxidos de nitrogênio, por oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (PEREIRA, 2001).

Diversos compostos podem ser encontrados na atmosfera de qualquer cidade e o grau de poluição e quantidade são proporcionais à quantidade de material emitido pelas diversas fontes. Rocha et al. (2009), citam que a característica dos produtos formados é serem mais solúveis que seus precursores, sendo retirados

da atmosfera por deposição úmida e podendo ser mais tóxicos, tendo como consequência a poluição, afetando a saúde de pessoas, animais e plantas.

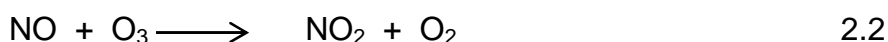
2.3.1.2 Dióxido de nitrogênio (NO₂)

O dióxido de nitrogênio é um gás de cor que varia do amarelo ao marrom, dependendo de sua concentração na atmosfera, tem cheiro forte e irritante e, devido à sua alta taxa de oxidação, é tóxico e corrosivo (GODISH, 2004).

Os óxidos de nitrogênio, óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂) são combinações de nitrogênio e oxigênio que se formam na câmara de combustão em razão da alta temperatura, nas emissões veiculares. São gases poluentes que participam da chuva ácida, danificando a vegetação e ecossistemas aquáticos, e da formação do *smog* fotoquímico (CETESB, 2001).

O óxido nítrico pode ser formado pela oxidação do nitrogênio presente no combustível fóssil, denominado de óxido nítrico do combustível e também ser formado do ar em sistemas de combustão em alta temperatura e pressão, denominado óxido nítrico térmico (TRESMONDI, 2003). O calor gerado durante o processo de queima de qualquer material com o ar, em altas temperaturas, promove a reação do nitrogênio com o oxigênio, formando o NO e este reage na atmosfera formando o NO₂.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) desempenham um papel importante na formação de ozônio, aldeídos e compostos nitrogenados. A oxidação do NO na atmosfera ocorre pela oxidação com o ozônio:



O NO₂, formado na presença de luz solar ($\lambda \leq 430 \text{ nm}$), é dissociado:



e o oxigênio atômico reage com o oxigênio do ar regenerando o ozônio:



Se houver taxas iguais de formação e destruição, as reações 2.2 e 2.4 descrevem um estado estacionário, onde os níveis de ozônio tendem a permanecer em um nível mais baixo, pois são consumidos e gerados na mesma velocidade.

A emissão direta de NO_2 para atmosfera é relativamente pequena. A rápida oxidação do óxido nítrico (NO) que ocorre na atmosfera constitui-se na principal fonte de NO_2 atmosférico. Como é produzido principalmente pela oxidação fotoquímica de NO, níveis máximos de NO_2 ocorrem normalmente no meio da manhã nas zonas de intenso movimento de veículos. A FIGURA 2 mostra o comportamento dos poluentes NO, NO_2 , O_3 e NMHC (hidrocarbonetos não metano), em um dia nublado (GODISH, 2004).

O NO_2 pode ser gerado naturalmente por relâmpagos (CAMPOS, 2006). Uma forma de transformar N_2 em uma espécie reativa, ou seja, nitrogênio disponível e que se encontra ligado a hidrogênio, carbono ou oxigênio, é através dos relâmpagos formados na atmosfera, por causa das altas temperaturas produzidas nas faíscas, promovendo a reação entre o nitrogênio e oxigênio formando óxidos de nitrogênio na atmosfera e estes sendo transportados até o solo pela chuva (ROCHA et.al., 2009).

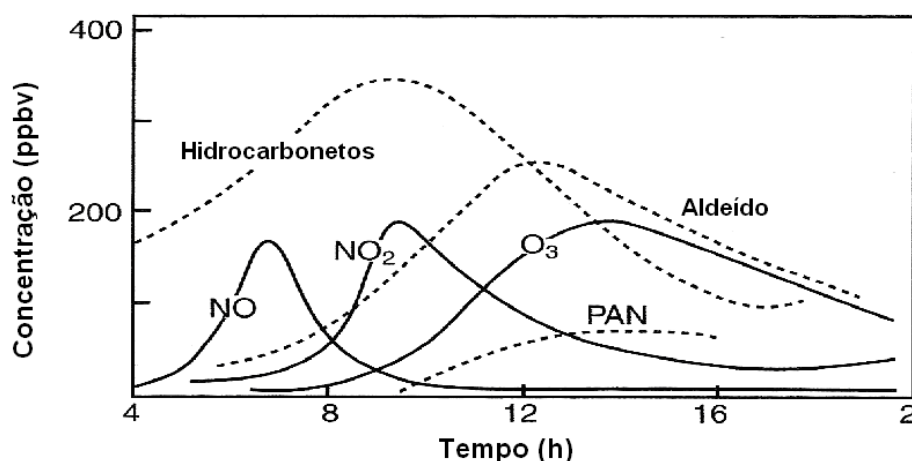


FIGURA 2 – VARIAÇÃO DE TEMPO E DEPENDÊNCIA DE NO, NO_2 , NMHC E O_3 NA ATMOSFERA EM UM DIA ENSOLARADO.

FONTE: - ADAPTADO DE GOODY (1995) apud GODISH (2004)

Na atmosfera o NO_2 é convertido a NO_2^- ou NO_3^- na forma particulada (TRESMONDI, 2003) e estes, ao precipitarem, causam a chuva ácida. Durante o dia, na presença de luz solar, há formação de ácido nítrico, como principal mecanismo de reação em fase gasosa na oxidação do NO_2 pelos radicais HO^\bullet :



Durante a noite ocorre a transformação do NO_2 em ácido nítrico através do radical nitrato:

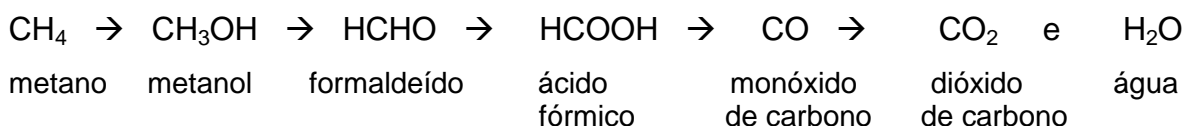


e o NO_2 que participou como catalisador em reações fotoquímicas, causando poluição local, irá atuar em outras regiões um pouco mais distantes contribuindo com chuva ácida.

2.3.1.3 Hidrocarbonetos (HC)

Hidrocarbonetos incluem um grande número de substâncias químicas que existem sob condições ambientais como gases de um a quatro carbonos (C), líquidos voláteis de 5 a 12 C, substâncias semivoláteis e sólidos com mais carbonos. São compostos que contêm apenas hidrogênio (H) e carbono (C), e substâncias derivadas que contenham, além do C e H, enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou vários halogênios (Cl, F, Br) (GODISH, 2004).

Hidrocarbonetos são oxidados para dióxido de carbono e água na queima completa, mas se não são totalmente oxidados no processo de combustão, várias substâncias podem aparecer nos gases de exaustão, por exemplo: alcoóis, aldeídos ou ácidos orgânicos (BAUMBACH, 1996).



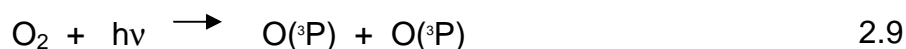
Brito (2005) descreve que hidrocarboneto é a parte do combustível não queimado na câmara de combustão, pois os motores não conseguem queimar todo o combustível contido na mistura, devido ao fato da chama que atinge as paredes do cilindro, sempre mais fria, deixar uma quantidade pequena de combustível sem

queimar. Hidrogênio e Carbono participam ativamente das reações de formação da “névoa fotoquímica” e diversos hidrocarbonetos são cancerígenos e mutagênicos, como o benzeno, não havendo uma concentração ambiente totalmente segura (CETESB, 2010).

2.3.1.4 Ozônio (O₃)

O ozônio da estratosfera é uma camada de cerca de vinte quilômetros de espessura e encontra-se em uma região situada entre vinte a quarenta quilômetros de altitude da atmosfera. Essa camada de ozônio protege a Terra dos raios solares nocivos como um escudo.

A molécula de oxigênio (O₂) absorve luz ultravioleta produzindo átomos de oxigênio:



$h\nu$ = energia fotoquímica da radiação ultravioleta (ou um fóton)

O átomo de oxigênio reage com a molécula de oxigênio (O₂) formando o O₃:



O(^3P) = representação do estado fundamental do átomo do oxigênio;
M = ar (N₂ ou O₂ ou outra molécula que absorva a energia vibracional em excesso da reação) (GODISH, 2004).

Ocorre a fotodissociação do ozônio por luz visível e ultravioleta produzindo oxigênio molecular:



O átomo de oxigênio reage com o ozônio e produz oxigênio molecular:



Na troposfera, a fotodissociação do NO₂, em comprimento de onda de 280 a 430 nm, é fonte primária de O(^3P), reação 2.3. E a reação do O(^3P) com O₂ produz

O₃, na troposfera limpa, como reação 2.4, e tem a rápida conversão do NO para regenerar o NO₂ conforme reação 2.2.

O papel dos oxidantes na limpeza da atmosfera é fundamental, devido ao processo de oxidação produzir sempre moléculas mais solúveis em água, facilitando sua remoção pela água de chuva. Os oxidantes atuam como detergentes que têm a função de solubilizar a sujeira para que seja removida pela água (ROCHA et al., 2009).

2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões nacionais foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA, 2010) e aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009), por meio da Resolução CONAMA 03/90, que no uso das atribuições, considera:

- A necessidade de ampliar o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País;
- O estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar quando houvesse informação científica a respeito;
- O previsto na Resolução CONAMA nº 05, de 15.06.89, que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR. Resolve:

Art. 1º - São padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Parágrafo Único - Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora.

IV - prejudicial à segurança. ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A Resolução CONAMA 05/89 (CONAMA, 1989) também estabelece os seguintes conceitos (Art. 2º):

- São padrões primários de qualidade do ar, as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e de médio prazo;
- São padrões secundários de qualidade do ar, as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

Os padrões nacionais de qualidade do ar, CONAMA 03/90 (Art. 3º), com os limites máximos de padrão primário e secundário, tempos de amostragens e métodos de medição, estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 – PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.

Poluentes	Tempo Amostragens	Padrão Primário [µg/m³]	Padrão Secundário [µg/m³]	Método de Medição
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 h anual ⁽³⁾	240 ⁽¹⁾ 80	150 ⁽¹⁾ 60	Amostrador de grande vol. (Hivol)
Partículas Inaláveis (PI)	24 h anual ⁽²⁾	150 ⁽¹⁾ 50	150 ⁽¹⁾ 50	Separação inercial / Filtração
Fumaça	24 h anual ⁽²⁾	150 ⁽¹⁾ 60	100 ⁽¹⁾ 40	Refletância
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 h anual ⁽²⁾	365 ⁽¹⁾ 80	100 ⁽¹⁾ 40	Pararosanilina
Monóxido de Carbono (CO)	1 h 8 h	40000 ⁽¹⁾ 10000 ⁽¹⁾	40000 ⁽¹⁾ 10000 ⁽¹⁾	Infravermelho não dispersivo
Ozônio (O ₃)	1 h	160 ⁽¹⁾	160 ⁽¹⁾	Quimiluminescência
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 h anual ⁽²⁾	320 100	190 100	Quimiluminescência

Notas: (1) não deve ser excedido mais do que uma vez por ano

(2) média aritmética

(3) média geométrica

FONTE: ADAPTADO DE CONAMA (1990)

O CONAMA 03/90 estabelece ainda que o monitoramento da qualidade do ar seja atribuição dos estados (Art. 4º) e, também, os Níveis de Qualidade do Ar para elaboração do Plano de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar,

visando providências dos governos de estado e dos municípios, assim como de entidades privadas e comunidade geral, com o objetivo de prevenir grave e iminente risco à saúde da população (Art. 5º).

O índice de qualidade do ar – IQA (CETESB, 2010) é uma ferramenta matemática desenvolvida para padronizar todos os poluentes medidos em uma única escala visando simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar, desenvolvido no Canadá e EUA. Calcula-se para cada poluente um índice e a cada valor é dada uma qualificação: boa, regular, inadequada, má e péssima. Desta forma, o índice da qualidade do ar recebe uma espécie de nota, apresentada na TABELA 3. O índice da estação é determinado pelo maior índice individual.

TABELA 3 – ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR E SUA QUALIFICAÇÃO

Qualidade	Índice	PI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO ppm	NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Boa	0 - 50	0 - 50	0 - 80	0 - 4,5	0 - 100	0 - 80
Regular	51 - 100	50 - 150	80 - 160	4,5 - 9	100 - 320	80 - 365
Inadequada	101 - 199	150 - 250	160 - 200	9 - 15	320 - 1130	365 - 800
Má	200 - 299	250 - 420	200 - 800	15 - 30	1130 - 2260	800 - 1600
Péssima	>299	>420	>800	>30	>2260	>1600

FONTE: CETESB (2010)

2.4.1 Legislação Estadual do Paraná

A Lei Estadual - 13806/02 (SEMA, 2002) dispõe sobre as atividades pertinentes ao controle da poluição atmosférica, padrões e gestão da qualidade do ar, conforme especifica e adota outras providências:

DO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Art. 26. Compete ao Poder Público Estadual, através do órgão estadual de meio ambiente, implementar um sistema de monitoramento que permita acompanhar a evolução da qualidade do ar.

Art. 27. O Sistema de Monitoramento da Qualidade do Ar e das Condições Meteorológicas deverá ser implementado prioritariamente nas regiões ou localidades com maior concentração de fontes móveis ou estacionárias de poluição atmosférica e avaliar as concentrações dos poluentes cujos efeitos potenciais possam afetar significativamente a qualidade do ar.

Parágrafo único. O monitoramento da qualidade do ar deverá adotar métodos de amostragem e análise normatizados, que possibilitem a comparação dos resultados assim obtidos com os padrões de qualidade vigentes.

Os padrões da qualidade do ar estabelecidos pelo Estado do Paraná são os mesmos estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90, através da Resolução SEMA 054/06.

Artigo 3º - A utilização da atmosfera para o lançamento de qualquer tipo de matéria ou energia somente poderá ocorrer com a observância:

- I. dos limites e padrões de emissões estabelecidos;
- II. dos critérios para o condicionamento das fontes potenciais de poluição atmosférica;
- III. e das concentrações de poluentes na área de influência das fontes potenciais de poluição atmosférica, estabelecidos como padrão.

Parágrafo Único - As disposições do *caput* deste artigo aplicam-se tanto para as fontes providas de sistemas de ventilação ou de condução dos efluentes gasosos, quanto às emissões decorrentes da ação dos ventos, da circulação de veículos em vias e áreas não pavimentadas e aquelas situações ou emissões geradas por eventos acidentais.

2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DISPERSÃO DOS POLUENTES

A dispersão de poluentes varia em função da característica do ambiente, incluem-se as condições naturais e antrópicas. As principais características naturais do ambiente que têm influência na dispersão de poluentes são velocidade e direção do vento, estabilidade atmosférica, altitude, topografia e obstáculo.

De acordo com Oliveira (1998), a concentração de um determinado poluente depende da quantidade de poluente emitido num determinado volume e do grau de ventilação da área para diluí-lo e, a quantidade de poluentes emitidos depende do tipo e do número de fontes poluidoras, que são reflexo da extensão e dos padrões de uso do solo urbano.

A condição meteorológica é o fator fundamental na dispersão dos poluentes atmosféricos: a estabilidade atmosférica que está associada aos movimentos ascendentes e descendentes de volume de ar, o vento (velocidade e direção) e a turbulência podem ser expressos em duas componentes principais (QUALAR, 2010):

- Componente vertical – comandado pela turbulência gerada pelo gradiente vertical da temperatura ou gradiente térmico entre as camadas de baixa atmosfera.
- Componente horizontal – o vento é o principal agente tanto no transporte como na mistura.

2.5.1 Vento

O vento consiste na movimentação do ar na atmosfera. De acordo com Godish (2004), ventos horizontais são caracterizados pela velocidade do vento e direção. A velocidade do vento é afetada pela pressão horizontal e por gradientes de temperatura (maior gradiente de pressão implica maior velocidade do vento) e de atrito, que é proporcional à rugosidade da superfície da Terra (por exemplo: prédios em áreas urbanas, campos em área rural). [...] As áreas urbanas são caracterizadas pela rugosidade da superfície relativamente elevada e, como consequência, a velocidade do vento diminui. Argumenta ser uma ironia, pois as áreas urbanas devido à sua alta emissão de poluentes, têm maior e não menor necessidade de ventilação.

A frequência da velocidade e direção do vento em um dado período de tempo pode ser resumida em uma rosa dos ventos. Como exemplo, a rosa dos ventos da FIGURA 3 a e b, mostrando a frequência dos ventos no ano de 2008 e 2009 na região metropolitana de Curitiba. O gráfico evidencia que esta região recebe os ventos geralmente do leste (IAP 2009, 2010). Os ventos são denominados a partir da direção de onde eles sopram, vento do norte sopra do norte e vento do sul sopra do sul, pois o vento tem como medidas básicas sua direção e velocidade (KAWANO, 2003).

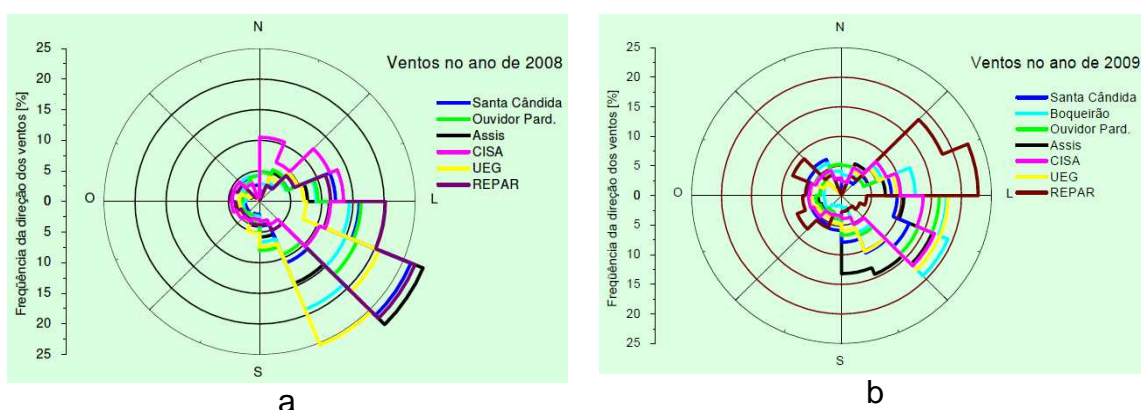


FIGURA 3 – ROSA DOS VENTOS - FREQUÊNCIA DOS VENTOS NAS ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR, EM 2008 (a) E 2009 (b).

FONTE: IAP (2009, 2010)

2.5.2 Turbulência

A turbulência atmosférica é conhecida como o movimento caótico do ar devido à interação do vento com o solo, do aquecimento deste devido ao sol; ou do seu resfriamento durante a noite. Os fluxos de ar dentro da Camada Limite Planetária (CLP) são influenciados pelo movimento do ar predominante de alta altitude, arraste de atrito da superfície da terra e correntes de ar verticais. A turbulência é caracterizada por vórtices (redemoinhos) circulares que poderão ser verticais, horizontais e com várias outras orientações. Esses vórtices representam movimentos de ar em escalas de tempo mais curto do que aqueles que determinam a velocidade do vento médio. Vórtices turbulentos são produzidas por ambas as forças mecânicas e térmicas. O efeito de ambas as turbulências mecânica e térmica é aumentar a mistura e dispersão de poluentes atmosféricos e como consequência as concentrações de poluentes são significativamente diminuídas (GODISH, 2004).

2.5.3 Estabilidade Atmosférica

A atmosfera, em especial na Camada Limite Planetária (CLP) é caracterizada por movimentos altamente variáveis de ar horizontal e vertical. Em escoamentos turbulentos, a atmosfera é instável e os poluentes são rapidamente dispersos, o ar estável resiste a deslocamentos verticais (GODISH, 2004). A estabilidade da atmosfera é um dos fatores fundamentais para o estudo dos fenômenos de dispersão de efluentes e poluentes. Existem vários tipos de classificação e são baseadas na disponibilidade de parâmetros e variáveis meteorológicas e também na avaliação de processos atmosféricos com ocorrência na baixa atmosfera, em particular na CLP (OLIVEIRA Jr, 2010).

O IAP (2010) utiliza as classes de estabilidade atmosférica de Pasquill nos Relatórios da Qualidade do Ar e faz referência que, para condição favorável, tem-se a soma das classes A, B e C de Pasquill. A condição neutra equivale à classe D de Pasquill, sendo a condição desfavorável à classe E. As classes de estabilidade de Pasquill são obtidas a partir das médias horárias de grandezas meteorológicas

(velocidade do vento e radiação solar ou cobertura de nuvens) medidas a poucos metros da superfície. Ainda segundo o IAP (2010), elas fornecem apenas uma ideia aproximada da estabilidade da subcamada superficial da camada-limite atmosférica. A grandeza que mede corretamente a estabilidade na subcamada superficial é a variável de estabilidade de Obukhov, onde medições dos fluxos turbulentos de quantidade de movimento e de calor sensível virtual são realizadas com anemômetros sônicos. Tem-se para a qualidade do ar como fator importante, mas que não pode ser medida, a chamada camada de mistura, ou seja, Camada Limite atmosférica (Camada Limite Planetária) na qual são necessários perfis de temperatura do ar, através da CLP, até no mínimo 2.000 m acima da superfície.

2.5.4 Inversão Térmica

Com o ar mais quente (mais leve) subindo e o ar mais frio (mais pesado) descendo, ocorre uma renovação natural do ar. Essa situação pode ser alterada quando a temperatura aumenta em vez de diminuir com a altitude, devido aos fenômenos meteorológicos que dependem da velocidade do vento, da insolação, da precipitação. Isto implica na dificuldade do ar subir e, consequentemente, na dispersão dos poluentes. Este fenômeno é chamado de inversão térmica ou inversão de camada (MOTA, 2006). Dependendo da topografia e das condições meteorológicas, alguns locais estão mais sujeitos às inversões térmicas.

2.5.5 Aspectos Climáticos e Meteorológicos da Região Metropolitana de Curitiba

De acordo com o relatório da qualidade do ar de 2009 (IAP, 2010), boas condições de dispersão significam que os poluentes estão sendo bem espalhados pelos mecanismos de transporte, evitando assim uma acumulação dos mesmos próximos às fontes. O oposto resulta em altas concentrações dos poluentes e por isso, muitas vezes ultrapassam os padrões estabelecidos. Ressalta, também, a importância de se lembrar deste detalhe quando se interpretam os resultados do

monitoramento, porque uma concentração menor do que apresentada no ano anterior de determinado poluente não significa necessariamente que foi lançado menos para a atmosfera. Podendo, também, ser ocasionado pelas condições mais favoráveis à dispersão.

O gráfico da FIGURA 4 mostra as condições de dispersão no período de janeiro até dezembro de 2008 e 2009, considerando a média das estações automáticas Assis, Pardinho, REPAR e Santa Cândida. As condições reais de qualidade do ar na RMC dependerão tanto da estabilidade atmosférica avaliada na superfície quanto da espessura da camada de mistura (IAP, 2010).

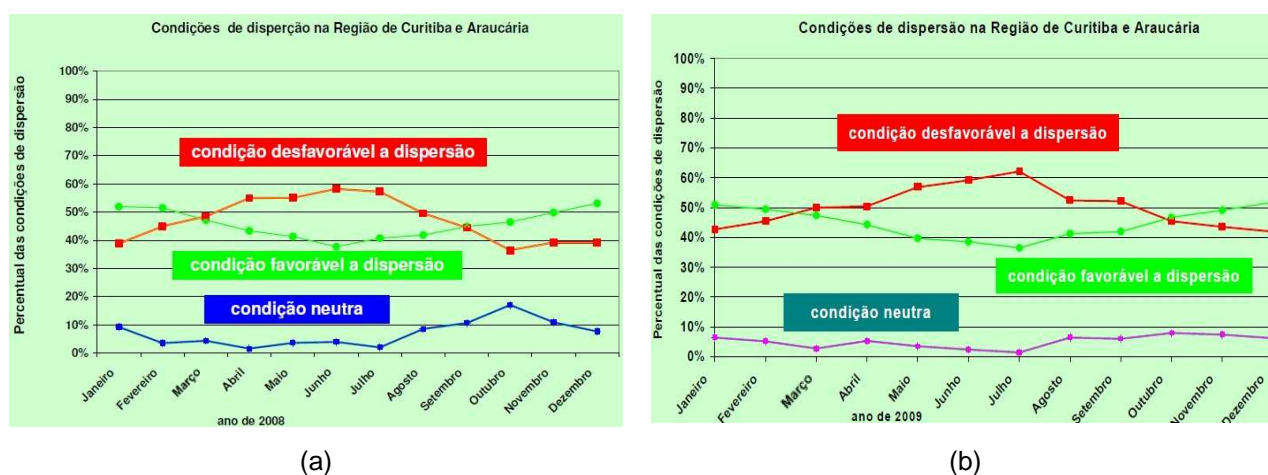


FIGURA 4 – CONDIÇÕES DE DISPERSÃO NAS ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR EM 2008 E 2009.
FONTE: IAP (2009; 2010)

Pode-se observar que nos meses de março até setembro de 2008 e de março a outubro de 2009 as condições são desfavoráveis à dispersão e, no período inicial desta pesquisa, em outubro de 2009, havia condição favorável de dispersão.

Segundo o Jornal Gazeta do Povo (2010), em 28/08/10, chegou próximo dos 30° C a temperatura em praticamente todo o estado do Paraná e registrou índices de umidade relativa do ar abaixo dos 30%. Em Paranavaí e Maringá, localizadas no noroeste do estado, foram as cidades que tiveram menor índice: 16%. E no dia anterior, 27/08/10, há baixa visibilidade em Curitiba, uma ocorrência visível da inversão térmica, FIGURA 5. Consta ainda, que o SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná) informou ao jornal que em 2000, no dia 21 de agosto, a umidade relativa do ar na capital paranaense chegou a 10%. O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), também informou ao jornal, que contabilizou 4.542 focos de incêndio, no estado do Paraná, de janeiro a agosto de 2010. Durante os meses de

inverno, a qualidade do ar piora sensivelmente, pois as condições meteorológicas à dispersão de poluentes não são favoráveis.

A relação entre a quantidade de água existente no ar (umidade absoluta), e a quantidade máxima que poderia haver na mesma temperatura (ponto de saturação) é denominada de umidade relativa do ar. Usada como um dos indicadores na meteorologia, para se saber como o tempo se comportará, ou seja, para se fazer previsões, a umidade do ar varia muito ao longo de um dia e durante o ano. A quantidade de água que o ar absorve antes de atingir a saturação depende da temperatura, aumentando progressivamente com ela. A quantidade de água no ar saturado a 0°C é de 4,9 g/m³ e a 25 °C é de 25,09 g/m³ de vapor de água, portanto nesta condição, a umidade relativa do ar é de 100%, uma vez que ele está contendo o máximo de vapor de água possível, está em sua umidade saturada. Normalmente, a queda da temperatura aumenta a umidade relativa, porque se o ar continha uma concentração de vapor d'água [g/m³] e a temperatura cai, a mesma quantidade de água passa a representar uma maior parcela da água de saturação nessa temperatura. A relação entre o peso da água dissolvida no ar e o peso do ar seco fornece a umidade absoluta (SIMEPAR, 2010).



FIGURA 5 – INVERSÃO TÉRMICA EM CURITIBA (27/08/10).
FONTE: GAZETA DO POVO – (ANIELE NASCIMENTO, 2010).

As pessoas costumam se sentir confortáveis quando a umidade relativa do ar gira em torno de 50% a 80%. No inverno, em alguns locais, ela pode atingir níveis tão baixos como 12%. A escala para a umidade relativa do ar é de atenção (20% a 30%), alerta (12% a 20%) e alerta máximo (abaixo de 12%), (OPAS, 2010).

2.6 ALGUNS DOS PRINCIPAIS EFEITOS DOS POLUENTES NA SAÚDE HUMANA

Segundo informações da Sociedade Paulista de Pneumologia e Tisiologia (SPPT), doenças ligadas à qualidade do ar matam 800 mil ao ano, das 55 milhões de mortes que ocorrem em todo o mundo e têm como causa os males respiratórios e cardiovasculares. Doenças como pulmonar obstrutiva crônica, asma brônquica, pneumonia e o câncer de pulmão são as que mais geram procura por atendimento, sendo responsáveis além dos internamentos, por óbitos.

No Brasil, estudos realizados pelo Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, mostram que, em São Paulo, nos dias de maior poluição, o número de internações por problemas respiratórios aumenta 65% em crianças de até 13 anos. As pesquisas realizadas no laboratório têm o objetivo de informar sobre quem está produzindo a poluição, seus efeitos e seus custos e tais dados fornecem instrumentos para a construção de políticas públicas, visando à redução das emissões de poluente. “É preciso mostrar que custa caro aos cofres públicos ter que atender mais pessoas com problemas respiratórios devido à poluição do ar, por exemplo, e que esse mesmo recurso pode ser investido no desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de combustíveis menos danosos ao ambiente e à saúde”, diz Saldiva (2010).

A vulnerabilidade e suscetibilidade infantil à poluição do ar são devidas ao processo de desenvolvimento e crescimento dos pulmões, pois este sistema metabólico está incompleto, ocorrendo altas taxas de infecção por patógenos. Foram realizadas pesquisas sobre os efeitos deste distúrbio ambiental na Europa (conduzidos pela OMS), sobre os seguintes pontos:

- Vulnerabilidade infantil à poluição do ar;
- Efeitos da poluição do ar na gravidez;
- Mortalidade infantil;
- Desenvolvimento de disfunções pulmonares, asma e alergias;
- Desenvolvimento neurocomportamental.

- Desenvolvimento de câncer na infância.

Essas pesquisas, por exemplo, sugerem que os poluentes podem aumentar a sensibilidade alérgica naqueles geneticamente em risco, conferindo plausibilidade aos efeitos prejudiciais dos poluentes ambientais do ar na etiologia das doenças pulmonares pediátricas, incluindo asma. Também sugerem que mais pesquisas são necessárias no domínio da qualidade do ar para esclarecer o efeito dos poluentes atmosféricos na saúde das crianças, bem como a interação desses poluentes com outras agressões ambientais (HEN, 2005).

Godoi (2010) realizou estudo em escolas a partir de dados georeferenciados que identificou a região de Tatuquara, em Curitiba, como uma das que mais gerou internamento, por doenças respiratórias nos últimos cinco anos, em um hospital infantil referência na cidade. Não descreveu sobre a metodologia especificamente (tecnologia) realizada, mas ressaltou que utilizou na metodologia a interdisciplinaridade para relacionar os problemas respiratórios à qualidade do ar. Fez uso de amostradores passivos às medições químicas nas escolas. Os amostradores foram fixados nas paredes da sala de aula para capturarem as substâncias que circulavam no ar, como: SO₂, NO₂, O₃ e outros. O princípio foi usado também em amostragens individuais, fixando na roupa do aluno ou usados como colar com objetivo de monitorar o gás inalado durante o período de sete dias, de amostragem. "Avaliando todos esses tipos de gases, poderemos sugerir ações para reduzir ou minimizar seus efeitos", comentou Godoi. A intenção foi estabelecer a influência dos fatores climáticos, nas pesquisas de novembro e dezembro de 2009 com as de maio e junho de 2010, pois as condições são diferentes no verão e no inverno. As amostras, após a coleta, serão analisadas em um laboratório na Universidade Antuérpia, Bélgica, segundo o pesquisador, que ainda salientou que a pesquisa deverá ser concluída até o final deste ano.

O relatório da qualidade do ar de 2008 (IAP,2009) da RMC revelou, além de violações nas demais estações, quatro violações registradas na estação OP: uma em fevereiro para O₃ e três em julho para NO₂, mesma estação deste estudo. No ano de 2009 constam violações nas outras estações, mas não consta violações na estação OP (IAP, 2010). Cabe a observação de que nesta mesma praça há um Posto de Saúde para a população da "terceira idade".

São poucas as cidades brasileiras que possuem um sistema regular de monitoramento e controle da qualidade do ar como São Paulo e interior (Campinas, Presidente Prudente, Taubaté, por exemplo), Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Porto Alegre, Recife, Fortaleza, Brasília, Cuiabá e Curitiba (Araucária e Colombo). Entre elas, muitas operam com estações automáticas de amostragem, possibilitando maior quantidade de dados. As Prefeituras, Secretarias Municipais de Meio Ambiente e os DETRAN, por sua vez, têm grandes desafios no sentido de melhorar a qualidade do ar respirado pela população urbana das cidades e, em especial, aquelas com elevados índices de contaminante atmosférico e com programas de alerta das condições comprometedoras à saúde de pessoas. Os critérios e controles para a emissão de poluentes para veículos novos são definidos pela União. O controle das emissões de veículos em uso é de responsabilidade dos Estados. Segundo o IAP (2009) no Paraná um Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso (PCPV), previsto na legislação nacional, foi elaborado por uma equipe composta por técnicos do IAP, LACTEC e TECPAR e servirá de base para a implantação do Programa de Inspeção e Manutenção de Emissões e Ruídos de Veículos em Uso, que se encontra em avaliação. Segundo Dani-Oliveira (2008) deve-se realizar a implementação rotineira do Programa Inspeção e Manutenção dos veículos e ainda a melhoria da qualidade e dos serviços de transporte público, assim como a contínua amostragem dos contaminante do ar das cidades. Ressalta-se que dos 399 municípios do Estado do Paraná apenas Curitiba, Araucária e Colombo realizam o monitoramento da qualidade do ar. Alguns dos principais efeitos dos poluentes na saúde humana são descritos no QUADRO 3.

Poluente	Características físico-químicas	Fontes	Efeitos
Dióxido de nitrogênio NO ₂	Baixa concentração: castanho claro; Alta concentração: cria uma brisa castanha desagradável.	Tráfego;. Setor industrial: queima de combustíveis em temperatura pouco elevada.	Altas concentrações podem causar problemas respiratórios: crianças (asma ou tosse convulsa); Poluente acidificante: contribui para as chuvas ácidas.
Dióxido de enxofre SO ₂	Incolor; Inodoro em baixa concentração; Alta concentração: cheiro intenso a enxofre.	Setor industrial - queima de combustível com alto teor de enxofre: refinarias, caldeiras e tráfego.	Altas concentrações podem provocar problema respiratório: em grupos sensíveis como asmáticos; Poluente acidificante.
Monóxido de carbono CO	Incolor; Inodoro.	Tráfego; Processos de queima.	Inibe a capacidade do sangue na troca de oxigênio com os tecidos vitais; Afeta o sistema cardiovascular e o nervoso. Baixa concentração: problema cardiovascular em doentes coronários. Concentrações elevadas: causa tonturas, dores de cabeça e fadiga. Concentrações extremas: morte.
Ozônio O ₃	Incolor; Componente principal do <i>smog</i> fotoquímico.	Resultado de reações químicas que se formam ao nível do solo (a partir de: NO ₂ , COV ou CO), em presença de luz solar, principalmente no verão.	É um poderoso oxidante e principal constituinte do <i>smog</i> fotoquímico Reflete: nos ecossistemas, nos materiais e na saúde humana (provoca dificuldade respiratória, impossibilidade de respirar fundo, inflamações brônquicas ou tosse); Apontado como o principal responsável por perdas agrícolas e danos na vegetação .
Material Particulado PM ₁₀	Material sólido ou pequenas gotículas de fumo, poeira e vapor condensado no ar.	Tráfego; Setor industrial: cimenteiras, indústria química, refinarias; Obras de construção civil; Processos agrícolas: aragem do solo.	É um dos principais poluentes em termos de efeitos na saúde humana: partículas inaláveis penetram no sistema respiratório, danificando-o; Responsável pelo aumento de doenças respiratórias: aumento da incidência de bronquite asmática;. Responsável pela diminuição da troca gasosa em espécies vegetais; Danificam as construções.

QUADRO 3 – ALGUNS DOS PRINCIPAIS EFEITOS DOS POLUENTES NA SAÚDE HUMANA.

FONTE – ADAPTADO DE QUALAR (2010)

2.7 AMOSTRAGEM DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Para realizar uma amostragem da qualidade do ar pode-se proceder de forma ativa ou passiva.

2.7.1 Amostragem Ativa

Para amostragem ativa, utilizam-se bombas e controladores de fluxo de ar atmosférico, necessitando de baterias ou energia elétrica para funcionamento contínuo, através de uma estrutura que retêm os poluentes (CETESB, 2010).

A amostragem ativa pode ser realizada como amostragem contínua, descontínua e sem pré-concentração. A amostragem contínua é baseada na combinação adequada e automatizada dos sistemas de amostragem e análises através de analisadores ou monitores, tendo como vantagem os resultados em curto espaço de tempo. As amostragens descontínuas são realizadas por métodos de amostragens não automatizados, com tempo estabelecido e sendo as análises do material coletado realizada em laboratório. E as sem pré-concentração utilizam bolsas plásticas, canisters, tendo limitações em relação ao volume da amostra coletado podendo ser insuficiente no caso de baixas concentrações (CRUZ, 2008).

De acordo com Cruz (2002), a aplicação de tais técnicas muitas vezes é pouco efetiva, tanto pela necessidade contínua de energia, como pela necessidade de pessoal capacitado para a operação dos equipamentos. Esses fatores impossibilitam a coleta de amostras em regiões onde tais requisitos não estejam disponíveis.

2.7.2 Amostragem Passiva

O amostrador, monitor ou dosímetro passivo é definido como aquele que não utiliza energia elétrica ou baterias, não ocorrendo o movimento ativo do ar

através do amostrador, conseqüentemente não há necessidade de calibração de fluxos de ar (medir o volume), e nem de muita manutenção, são pequenos e fáceis de transportar, construído em forma de tubo ou emblema, com capacidade de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, por meio de substrato químico, em ambientes abertos ou fechados, podendo ser deixado em campo durante longos períodos, de horas até meses.

A facilidade de manuseio favorece o uso desses dispositivos, também no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho. A taxa de fixação é controlada por processos físicos, tais como permeação e difusão (CRUZ, 2002). O tempo de exposição varia dependendo da concentração do poluente na atmosfera e da capacidade de absorção do dispositivo. Devido ao baixo custo, um número significativo de amostradores pode ser instalado, inclusive em diversos locais simultaneamente e, conseqüentemente, obter-se informações importantes sobre a distribuição geográfica e espacial dos poluentes em estudo (PORFÍRIO, 2008).

Uma das desvantagens dos amostradores passivos é a de não distinguirem episódios transitórios de altas e baixas concentrações em um dado período e não serem indicados como método de referência para monitoramento do ar em normas internacionais e nacionais (CRUZ, 2008).

2.7.3 Princípios Teóricos de Amostradores Passivos

O princípio de coleta com amostradores passivos baseia-se na capacidade de difusão das espécies gasosas presentes na atmosfera, ou seja, no transporte de massas individuais por meio do espaço livre ou de uma barreira, de forma aleatória, através da reação que ocorre com os meios absorventes adequados. A difusão é também conhecida como a tendência das moléculas migrarem de uma região de concentração elevada para outra região de baixa concentração, uma consequência direta do movimento ao acaso, chamado de movimento browniano. A concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. O

fenômeno da difusão é baseado na primeira Lei de Fick¹, a qual afirma que a densidade de corrente de partículas é proporcional ao gradiente de concentração, a distribuição espacial de moléculas não deve ser homogênea, deve existir uma diferença entre dois pontos do meio.

Esse princípio foi utilizado pela primeira vez por Palmes e Lindeboom (1979) nos tubos amostradores passivos da FIGURA 6.

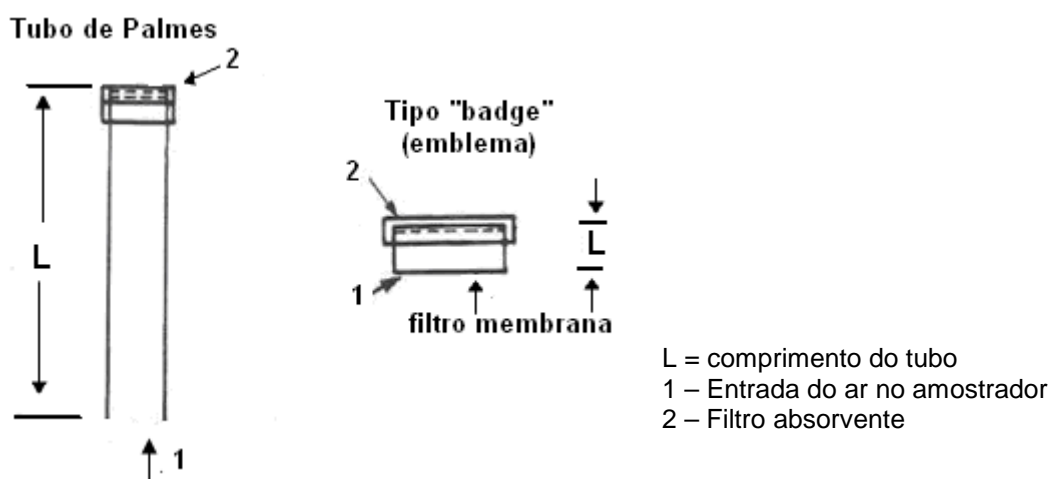


FIGURA 6 – TUBO DE PALMES PARA COLETA DE GASES BASEADO NA 1.ª LEI DE FICK.
FONTE: CETESB (1998).

Segundo os referidos autores, os resultados mostraram que as taxas do gás (dióxido de enxofre, poluente analisado) na atmosfera e vapor d'água transferidos através do tubo foram absorvidos eficientemente na extremidade fechada e a outra extremidade aberta para a atmosfera contaminada pôde ser prevista com precisão, aplicando a Lei de Fick e os coeficientes de difusão usados foram retirados da literatura. Concluíram que na situação ideal, trabalhando a uma temperatura fixa e com a extremidade fechada do tubo, utilizando um absorvente eficiente, adotando a concentração inicial na superfície absorvente igual a zero, a taxa de gás que foi transferida através do tubo de difusão poderia ser indicada pela expressão:

$$J A = D \frac{A}{L} c \quad \text{Eq. 2.1}$$

¹ Adolf Eugen Fick, o tio, renomado fisiologista alemão. Primeiro cientista a explorar matematicamente a relação entre trocas gasosas e fluxo sanguíneo pulmonar e por introduzir a lei que rege os fenômenos de difusão, a lei de difusão dos líquidos ou *Lei de Fick de Difusão* (1855).

Onde:

J = fluxo de difusão ($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$),

A = área da seção transversal do tubo (cm^2),

D = coeficiente de difusão (cm^2 / s),

L = comprimento de tubos (cm) e

c = concentração do gás contaminante (mol/cm^3).

Ou trabalhando com a massa em vez da quantidade molar, de acordo com a CETESB (1998):

J = Densidade de fluxo do gás de 1 até 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$) (FIGURA 6),

A = área da seção transversal de escoamento (m^2),

D = coeficiente de difusibilidade molecular do gás coletado no ar (m^2 / s),

L = comprimento do tubo (m) e

c = concentração do gás nos pontos 1 e 2 ($\mu\text{g} / \text{m}^3$).

Considerando:

$$F = J A = D \frac{A}{L} c \quad \text{Eq 2.2}$$

Onde:

F = taxa de transferência de massa ($\mu\text{g}/\text{s}$)

A partir da massa, Δm , coletada em um tempo Δt , obtém-se a taxa mássica média de coleta, F , segundo a expressão:

$$F = \frac{\Delta m}{\Delta t} = D \frac{A}{L} c = \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{s}} \right] \quad \text{Eq 2.3}$$

E uma vez que a concentração do gás é expressa em massa por unidade de volume de ar e sendo que o incremento de massa, Δm , equivale à massa do gás coletado no intervalo de tempo Δt , a taxa de coleta é expressa na forma de:

Eq 2.4

$$\text{TAXA DE COLETA VOLUMÉTRICA} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = D \frac{A}{L} = \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$$

Portanto, para o intervalo de tempo Δt , de 24 horas a TAXA DE COLETA (equação 2.4), pode ser expressa em m^3/dia .

Ainda, segundo a CETESB (1998), nos amostradores passivos, quando o comprimento do tubo é pequeno, (tipo *badge* ou emblema), para que a taxa de coleta seja constante se faz necessário o uso de telas ou filtros de membrana inertes, com porosidade definida, na entrada do amostrador, para evitar que turbulências causadas pelos ventos, causem variações no tamanho do caminho de difusão.

Sabendo a taxa de coleta, a concentração do poluente pode ser facilmente determinada pela massa acumulada no período sobre a taxa de coleta. Entretanto, o valor do coeficiente de difusão D é geralmente desconhecido, sendo necessário procurar um método alternativo de quantificação Baumbach (1998) trabalhou com a comparação de dados de uma estação de monitoramento para a construção da curva de correlação.

2.8 MODELOS E MÉTODOS DE AMOSTRADORES PASSIVOS

Baumbach (1998) realizou sua pesquisa, com amostradores passivos tipo *Surface Active Monitoring* (SAM) construídos com placa de Petri com diâmetro de 50 mm. Um filtro de fibra de vidro foi colocado no fundo da placa e neste adicionado 1 mL de solução absorvedora para NO_2 (4,5 g de iodeto de sódio, 0,5 de carbonato de sódio e diluiu-se para 100 mL). Para a solução de análise 5,0 g de sulfanilamida, 9,2 mL de ácido fosfórico (85%), 0,05 g de NEDA (N-(1-naftil-etilenodiamina) e diluiu-se para 1L). Para O_3 utilizou como solução absorvedor 5,0 g de amido (dissolúvel conforme Zullkowsky), 1,0 g de carbonato de potássio, 10,0 g de iodeto de potássio e diluiu-se para 100 mL. Para a solução de análise utilizou iodeto de potássio a 1%. Os filtros, após serem colocados na placa de Petri e receberem 1 mL de solução absorvedora, foram colocados na estufa a 70°C por meia hora e, após, a placa de Petri foi fechada e guardada em geladeira, podendo permanecer por dois meses, até o momento de exposição. Utilizou uma barreira para minimizar os efeitos de

turbulência na entrada do amostrador. Os amostradores foram transportados fechados e refrigerados até o local de exposição e colocados de cabeça para baixo. Sugeriu tempos diferentes de exposição, variando com a concentração do ambiente, para NO_2 de 1 dia a 3 semanas e para O_3 de 6h a 4 dias. O filtro de O_3 foi colocado em solução de reação (25 mL de KI 1%), agitado por 1 min para sua desintegração, filtrado e feito leitura em espectrofotômetro, com comprimento de onda de 366 nm. O filtro de NO_2 foi desintegrado com 25 mL de água destilada, levado por meia hora a 70 °C em estufa e após resfriamento, 5 mL do filtra do foi misturado com 20 mL da solução de análise feito sua leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 540 nm. Em ambas as análises foram utilizadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Os resultados foram comparados com dados de uma estação de monitoramento. O valor do branco foi determinado como os amostradores, mas não foi levado a campo, ficando fechado e não tendo interferência no resultado. A curva de calibração foi construída com os resultados de uma estação de monitoramento ativa, somando as leituras diárias, no total do tempo de exposição dos amostradores, em mg/m^3 . Segundo Baumbach (1998), a temperatura não foi o problema, porque os amostradores estavam protegidos da radiação solar. Com relação ao vento, não houve problema na amostragem do O_3 , mas causou grandes interferências na amostragem do NO_2 , pois quanto maior era a velocidade do vento maior era a concentração medida. A umidade do ar mínima de 30% em alguns trabalhos não causou interferência.

Cruz e Campos (2007) realizaram pesquisa em área industrial, o amostrador consistia de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno) com uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) na entrada do ar para minimizar a interferência de partículas e turbulência de ar. Após o espaço de difusão encontra-se um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com solução de reagente específico onde o gás é fixado. Conjuntos com 3 amostradores passivos, para cada um dos gases medidos, foram expostos por períodos de 7 dias. Apresentaram desvio padrão relativo 1,5 a 9,5% na faixa de concentração de 8,1 a 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para NO_2 e 3,3 a 15% na faixa de concentração de 16 a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para O_3 . Utilizaram para NO_2 espectrofotometria UV-VIS e para O_3 cromatografia gasosa como métodos analíticos. Concluíram que os amostradores tiveram bom desempenho, com medidas apresentando precisão e exatidão conforme literatura.

Campos e Cruz (2006) realizaram as pesquisas em áreas urbanas com influência industrial e utilizaram o mesmo modelo citado no parágrafo anterior, obtendo desvio padrão relativo 2,1 a 9,8 % na faixa de concentração de 2,3 - 11 μgm^{-3} para NO_2 e 3,3 - 15% na faixa de concentração de 19 - 27 μgm^{-3} para O_3 . Utilizaram o mesmo método analítico citado acima. Concluíram que para esta pesquisa que contou com a participação de alunos de graduação despertou o interesse dos alunos para o conhecimento de níveis de poluentes convencionais na atmosfera e que os resultados também são compatíveis com a literatura. Argumentam sobre os protocolos de validação que apenas estabelecem as linhas gerais do procedimento de validação, e nem sempre são desenvolvidos para amostradores passivos a serem usados para medidas atmosféricas. E atualmente, com as crescentes exigências de monitoramento ambiental estabelecidas, os amostradores passivos terão destaque em um futuro próximo, devido ao baixo custo, especialmente para amostragens múltiplas em grandes áreas na determinação da resolução espacial de um gás ou vapor, tendo grande importância no alcance de diferentes objetivos, inclusive na validação de modelos atmosféricos.

Melchert e Cardoso (2006) construíram o corpo do amostrador com um tubo de cola em bastão (comercial) com 6 cm de comprimento de caminho de difusão e diâmetro de 1,7 cm, conservaram a tampa móvel e retiraram a sua tampa inferior, onde foi colocada a tela plástica (retirada de uma peneira de cozinha) impregnada com o sorvente para NO_2 , de malha fina. Utilizou-se na entrada do amostrador, como proteção contra insetos, folhas e outros materiais, uma malha fina de algodão tipo tule. Utilizou-se 20 μL de trietanolamina (11% v/v) como solução absorvedora sobre a tela plástica. O amostrador foi guardado e transportado com tampa. As amostragens foram feitas em paralelo com três amostradores próximos e no mesmo ambiente para garantia de condições idênticas de amostragem, em local apropriado sem correntes de ar. O tempo de amostragem foi de três dias. A dessorção do NO_2 foi com solução de metanol 5% (v/v). Esta solução foi recolhida em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com o reagente de Griess-Saltzman (5 g de ácido Sulfanílico dissolvido em aproximadamente 800 mL de água deionizada contendo 140 mL de ácido acético glacial, adiciona-se 20 mL de solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina 0,1% e diluiu-se para 1L). A reação entre o ácido sulfanílico e o NO_2 forma um diazo composto que, na presença de cloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, forma um corante vermelho violeta, absorvendo em comprimento de

onda de 540 nm. A curva analítica de calibração foi feita a partir de medidas de absorbância de solução diluída de nitrito de sódio de concentração conhecida. Utilizou-se a razão de equivalência empírica entre nitrito e dióxido de nitrogênio, a faixa da quantidade de dióxido de nitrogênio para construção da curva de calibração variou de 18,9 a 152 $\mu\text{g NO}_2 \text{ L}^{-1}$ (0,4 a 3,3 $\mu\text{mol NO}_2 \text{ L}^{-1}$). Os amostradores foram colocados em uma cozinha industrial, em uma cozinha de hospital e simultaneamente em ambiente aberto próximos à cozinha. Constataram que o ambiente de cozinha tinha quatro vezes mais a concentração de NO_2 que o ambiente externo, mostrando a exposição do trabalhador ao poluente. Concluem que o amostrador passivo descrito por eles é uma alternativa para quantificação de NO_2 em diversos ambientes, prático, de fácil construção e baixo custo e que o potencial para aplicação é amplo. Citam como inconveniente os resultados serem referentes a um período longo de amostragem e não permitindo o reconhecimento de possíveis picos de emissão.

Maia e Oliveira (1999) tinham, como um dos objetivos da pesquisa, avaliar as concentrações de ozônio ao nível da superfície sobre a Cidade do Rio de Janeiro. Instalaram 42 tubos passivos para o monitoramento do ozônio em 40 locais monitorados em 1996 (SO_2 e NO_2) e adicionalmente mais 18 em locais periféricos pelos Municípios de Duque de Caxias, Nova Iguaçu, São João de Meriti, Belford Roxo, Magé, Queimados e Nilópolis. Após a exposição de oito dias contínuos, foram retirados e enviados para análises no laboratório da Passam Ag – Zurich – Suíça. Foram substituídos por outros para validação das medições anteriores, com os mesmos procedimentos de exposição, retirada e análises. Avaliaram um total de sessenta pontos. Condições meteorológicas foram levantadas por causa dos sistemas frontais frios, devida à geração de precipitações e ar frio que chegavam à região, propiciando a nebulosidade. Descreveram sobre a coincidência entre os períodos das campanhas e o intenso período de nebulosidade e que para o ozônio (poluente não primário), a presença de luz solar e de temperaturas elevadas são fundamentais na sua formação. Maia e Oliveira (1999) concluíram: “considerando o conhecimento observacional que abaixo de 21°C a formação de ozônio raramente ocorre, enquanto que em torno de 32°C a probabilidade passa a ser de 50%”. Também, por causa das condições meteorológicas o período amostral das campanhas teria baixa probabilidade de formação de ozônio ou que os valores das concentrações seriam localmente, muito baixos. Sendo assim, a maior contribuição

do experimento, a princípio, seria avaliar a distribuição espacial das concentrações de ozônio. No entanto, observaram valores de ozônio relativamente mais elevados na estação do Sumaré, a cerca de 900 m de altitude, tendo como explicação as eventuais mudanças de circulação atmosférica regional ou as inúmeras fontes móveis existentes à borla vento (zona sul litorânea) liberarem uma grande quantidade de NO_2 e que o processo de formação de ozônio tenha ocorrido localmente. As concentrações de ozônio tiveram valores entre 19,8 a 107,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concluíram que nenhum valor obtido em campanha violou o padrão de qualidade do ar para o ozônio, que é de 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1 hora (CONAMA, 1990). Confrontaram as análises de ozônio com as de SO_2 e NO_2 de outra campanha, verificaram que, exceto no Alto do Sumaré, os valores mais expressivos das concentrações de O_3 , SO_2 e NO_2 encontraram-se na Bacia Aérea III da região Metropolitana do Rio de Janeiro. Destacaram a estreita correlação espacial entre as áreas de máximas concentrações de NO_2 (precursores do ozônio, sob incidência de intensa radiação solar) e do próprio O_3 . Os máximos valores relativos de NO_2 , entre Copacabana, Ipanema, Leblon e Lagoa, possivelmente estivessem relacionados com a presença do ozônio no Alto do Sumaré.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE ESTUDO

Curitiba é a capital do Paraná, um dos três Estados que compõem a Região Sul do Brasil, formada num altiplano 934 metros acima do nível do mar. Informações gerais de Curitiba estão apresentadas no QUADRO 4. A RMC está localizada no primeiro Planalto do Estado do Paraná, com um clima subtropical e úmido. Os invernos são brandos, com geadas ocasionais e temperaturas mínimas de aproximadamente -3 °C. No verão são registradas temperaturas até 35°C. A umidade relativa varia entre 75 e 85 % (média mensal). As precipitações ocorrem durante o ano inteiro, com maior intensidade nos meses de verão (dezembro, janeiro, fevereiro) e menor no inverno (junho, julho, agosto). Na média são registradas chuvas de 150 mm/mês no verão e 80 mm / mês no inverno (PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA, 2009).

A RMC é formada por 26 municípios, incluindo a capital, com uma população de 3.261.168 habitantes e, com taxa de crescimento de 3,4% de 2000 a 2006, conforme dados da Prefeitura de Curitiba.

DADOS PRINCIPAIS	
Área	430,9 km ²
População	1.828.092
Bairros	75
Relevo	Levemente Ondulado
Área verde por habitante	51 m ²
Extensão Norte-Sul	35 km
Extensão Leste-Oeste	20 km
Altitude média	934,6 m
Latitude	25°25'48" Sul
Longitude	49°16'15" Oeste
Fuso horário	Brasília
Clima	Temperado
Pluviosidade	1.500 mm/ano
Temp. média no verão	21°C
Temp. média no inverno	13°C

QUADRO 4 – DADOS PRINCIPAIS DE CURITIBA.
FONTE: PREFEITURA DE CURITIBA (2010).

A cidade de Curitiba tem oficialmente 75 bairros e a estação de monitoramento da qualidade do ar localizada na Praça Ouvidor Pardiniho (estação de monitoramento OP), no bairro Rebouças, localização (08), conforme mapa da divisão de bairros mostrado na FIGURA 7. O bairro Rebouças faz vizinhança com os seguintes bairros: Centro (01), Batel (10), Água Verde (09), Parolin (25), Prado Velho (24) e Jardim Botânico (07). A escolha desta estação deveu-se ao fácil acesso e por ser um local seguro contra vandalismo, pelo fato de existir segurança, vinte e quatro horas, pertencente ao Posto de Saúde da Terceira Idade da Prefeitura Municipal, localizado na mesma praça. A estação foi escolhida também por monitorar dióxido de nitrogênio e ozônio com equipamentos automáticos e pertencer à região central de Curitiba (categoria de área de monitoramento centro, segundo IAP, 2010).

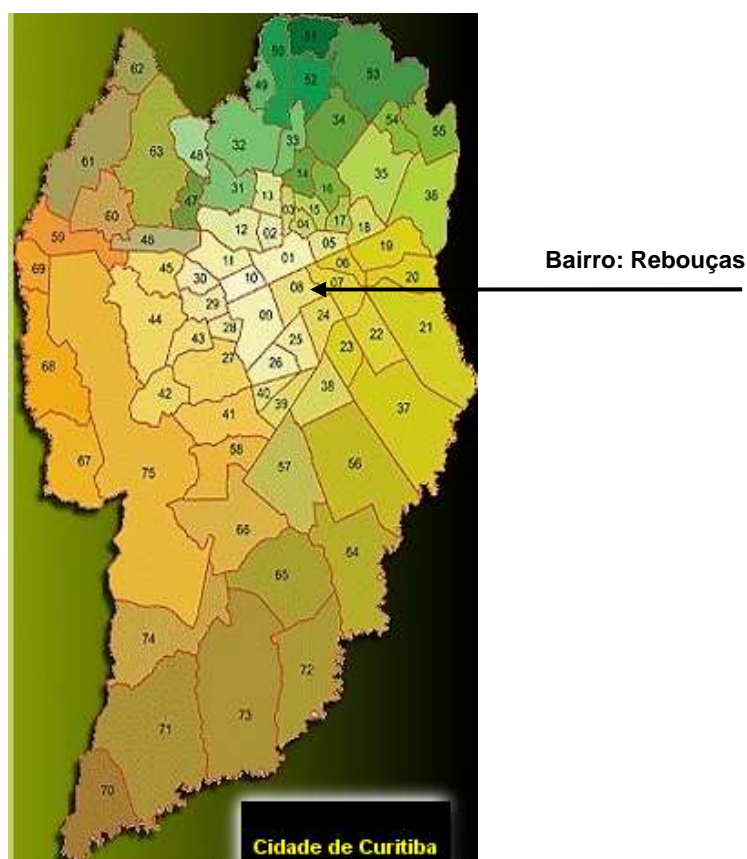


FIGURA 7 – MAPA DA DIVISÃO DE BAIRROS DE CURITIBA
FONTE: PREFEITURA DE CURITIBA (2010)

A Praça Ouvidor Pardiniho localiza-se entre as Ruas: Vinte e Quatro de Maio e Nunes Machado e as Avenidas Iguaçu e Presidente Getúlio Vargas, FIGURA 8, com grande fluxo de veículos (automóveis, ônibus, motocicletas).



FIGURA 8 – LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO NA PRAÇA OUVIDOR PARDINHO.

FONTE: MAPA DE CURITIBA (2010)

A estação OP fica protegida, na praça, com uma cerca metálica e trancada para que não sofra vandalismo na mesma, FIGURA 9.



FIGURA 9 – VISTA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Os amostradores passivos desenvolvidos para este estudo e instalados no telhado da estação de monitoramento da qualidade do ar serão descritos no item 3.6, tendo como objetivo a construção da curva de correlação e a validação dos amostradores, cruzando os resultados obtidos dos equipamentos automáticos com os resultados dos próprios amostradores.

As concentrações dos poluentes ozônio e dióxido de nitrogênio captados pelos equipamentos da estação OP foram fornecidas pelo IAP, responsável pela estação. Este monitoramento contínuo é efetuado pelos analisadores Environnement, Mod. AC 41M e 31M, respectivamente, FIGURA 10 a e b, fornecendo médias calculadas a cada cinco minutos. Utiliza-se o monitor de NO₂, modelo AC31M – Environnement S.A. FIGURA 10 (a), através do princípio de quimiluminescência, que mede a emissão de luz da reação entre o óxido nítrico e o ozônio. O monitor de ozônio é o O₃ 41M – Environnement S.A. FIGURA 10 (b) segue o princípio de detecção de absorção de luz ultravioleta por ozônio.

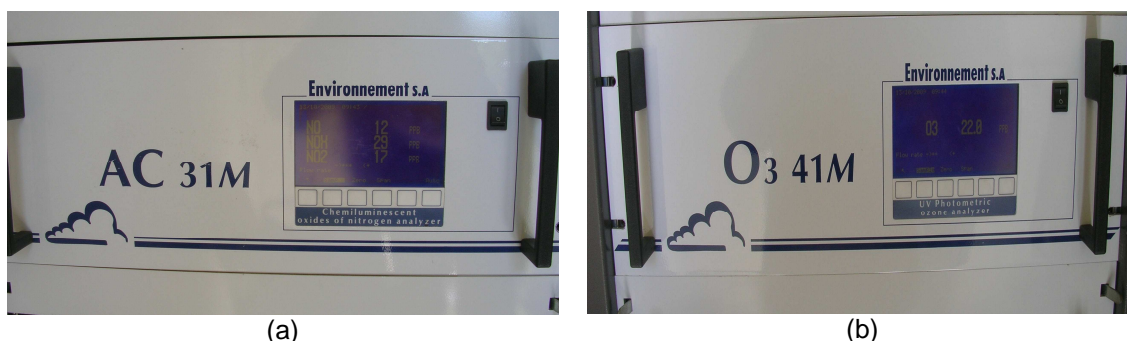


FIGURA 10 – EQUIPAMENTOS AUTOMÁTICOS PARA DETERMINAÇÃO DOS POLUENTES NO₂ (a) e O₃ (b).

De acordo com o IAP (2010), durante a operação da rede de estações de monitoramento acontecem lacunas na obtenção de dados, podendo ser devido à calibração ou manutenção dos analisadores ou simplesmente por falta de energia. Neste caso, são adotados os limites de representatividade, que são amplamente usados e assim, sempre que uma média horária não atinge o critério de representatividade, cria-se uma lacuna na planilha das médias horárias. Da mesma forma, se para um dia não se obteve pelo menos dezesseis médias horárias válidas, cria-se uma lacuna na planilha das médias diárias. Segundo o relatório da qualidade do ar de 2009, é muito importante ter disponível todas as informações sobre o equipamento, para poder comparar os resultados de um ano com outro. A probabilidade de monitorar uma violação fica cada vez menor, nestes casos, na medida em que as lacunas aumentam. Sendo assim, um número menor de violações pode ser causado pela menor disponibilidade de informações, não significando necessariamente que a qualidade do ar melhorou.

3.2 CONSTRUÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO

O modelo do amostrador passivo desenvolvido neste trabalho, FIGURA 11, tanto para coleta de NO_2 como O_3 , foi uma adaptação da configuração sugerida por Baumbach (1998) e constitui-se de um modelo tipo emblema. Utilizou-se uma placa de Petri em poliestireno Cristal, como corpo, medindo 9 mm de altura e 49 mm de diâmetro, um anel de borracha nitrílica, um filtro de membrana de poliéster malha 140 na entrada de ar, seguida de uma tela de aço inoxidável de malha 100 e um anel de borracha nitrílica. O filtro de membrana tem a finalidade de minimizar efeitos da turbulência do vento (transporte convectivo do ar) e interferência de partículas no caminho de difusão dos gases e a tela de aço inox para evitar o contato do filtro de membrana de poliéster com o filtro de papel de fibra de vidro (GF 50/A), ou seja, de danos mecânicos, que está na extremidade fechada do amostrador impregnado com reagente adequado e específico para fixar NO_2 ou O_3 .

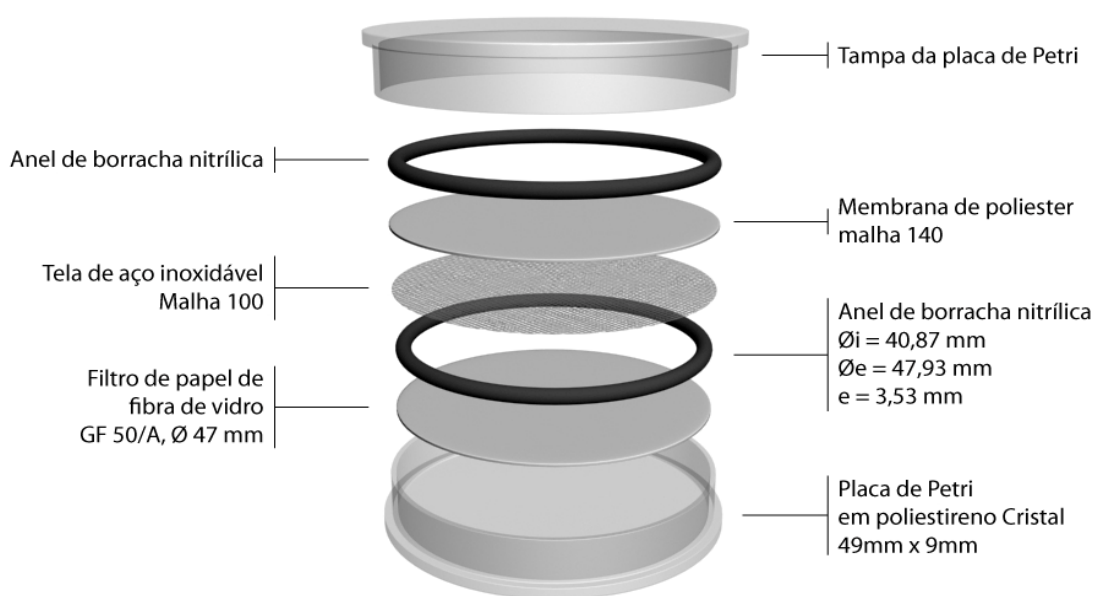


FIGURA 11 – MODELO DO AMOSTRADOR PASSIVO

3.3 VIDRARIAS

As vidrarias, descritas a partir do item 3.7.1, utilizadas nas análises foram limpas com detergente (Extran - Merck), enxaguadas com água corrente e em

seguida lavadas com solução sulfocrômica, novamente enxaguadas com água corrente e depois enxaguadas com água destilada por várias vezes. Nas determinações de NO_2 e O_3 as vidrarias eram exclusivas para cada poluente específico.

As placas de Petri de poliestireno cristal, membranas de poliéster, tela de aço inox e argolas de borracha foram mantidas em água com detergente (Extran - Merck), por vinte e quatro horas e separadas por espécie, em béquer. Enxaguadas com água corrente, em seguidas enxaguadas com água destilada e, após, mantidas imersas em água destilada, com troca de água por três vezes e colocadas para secar em estufa, em temperatura de (30 – 35) °C.

3.4 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (Merck) e água destilada. Armazenadas em vidro âmbar e em refrigeração (4° C), nestas condições podem ser estocadas até um mês sem que haja alteração (STANDARD METHODS 20th ed). Em ambas as determinações, NO_2 e O_3 as soluções foram retiradas da geladeira para serem utilizadas em temperatura ambiente.

3.4.1 Reagentes e Soluções para Determinação de NO_2

- Solução absorvedora de NO_2 :

Dissolveram-se 4,5 g de iodeto de sódio em 50 mL de água destilada, a esta mistura dissolveu-se 0,5 de carbonato de sódio e diluiu-se para 100 mL.

- Extrações do filtro:

Desmancharam-se os filtros em água destilada.

- Solução reagente:

Dissolveram-se 5,0 g de sulfanilamida em aproximadamente 800 ml de água destilada contendo 9,2 mL de ácido fosfórico (85%). Após dissolução, adicionou-se 0,05 g de NEDA (N-(1-naftil-etilenodiamina) e diluiu-se para 1L.

3.4.2 Reagentes e Soluções para Determinação de O₃

- Solução absorvedora de O₃:

Amassaram-se 5,0 g de amido em 20 mL de água destilada e despejaram-se em 50 mL de água destilada em fervura, fervendo por cinco minutos, segundo Morita (1972) e não conforme Zullkowsky citado por Baumbach (1998). A solução descansou por 24h e a esta mistura dissolveu-se 1,0 g de carbonato de potássio e após 10,0 g de iodeto de potássio, diluiu-se para 100 mL.

- Solução reagente:

Dissolveram-se 10,0 g de iodeto de potássio em aproximadamente 500 ml de água destilada e diluiu-se para 1 L.

3.5 PREPARO DOS AMOSTRADORES

Na base da placa de Petri (ϕ 49 mm) foi colocado um papel de fibra de vidro (ϕ 47 mm), com uma pinça, fixado com o anel de borracha nitrílica e impregnado com 1 mL de solução de absorção para NO₂ ou O₃, em temperatura ambiente, com micropipeta (modelo HT Labe mate, high teck lab - 100 a 1000 μ L). Em seguida, colocou-se uma tela de aço inox (malha 100) para sustentar a membrana de poliéster (malha 140) e outro anel de borracha para fixar todo o conjunto, conforme FIGURA 11. Fechou-se a placa com a própria tampa evitando-se o contato com o ar atmosférico do laboratório e durante o transporte, até o momento da exposição. Para cada conjunto de amostragem (duplicata, triplicata ou quadruplicata), assim como para cada poluente a ser fixado, realizou-se um branco, nas mesmas condições. Por fim, todo o conjunto, separado por poluente a ser pesquisado, foi envolto em papel alumínio e guardado em frasco plástico com tampa, identificado por poluente, a 4°C até ser levado à exposição no ponto de amostragem. O branco foi exposto fechado, com a própria tampa, evitando assim o contato com o ar atmosférico, junto com as placas expostas e destampadas, pelo mesmo período de tempo. A exposição do branco no local de coleta foi proposital para que ficasse na mesma condição de exposição que os amostradores de coleta.

3.6 EXPOSIÇÃO DOS AMOSTRADORES NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Foram construídos dois suportes (tipo mesinhas) para instalação dos amostradores FIGURA 12, servindo como proteção da chuva e do sol direto, no período de exposição. Estes suportes foram colocados na parte superior da estação OP, fixados, para evitar problemas no caso de prováveis ventanias ou temporais, sendo cada um para um tipo de amostragem. O monitoramento teve início em outubro de 2009 e término em maio de 2010. Os meses de levantamento de dados foram: outubro a dezembro de 2009 e março a maio de 2010.

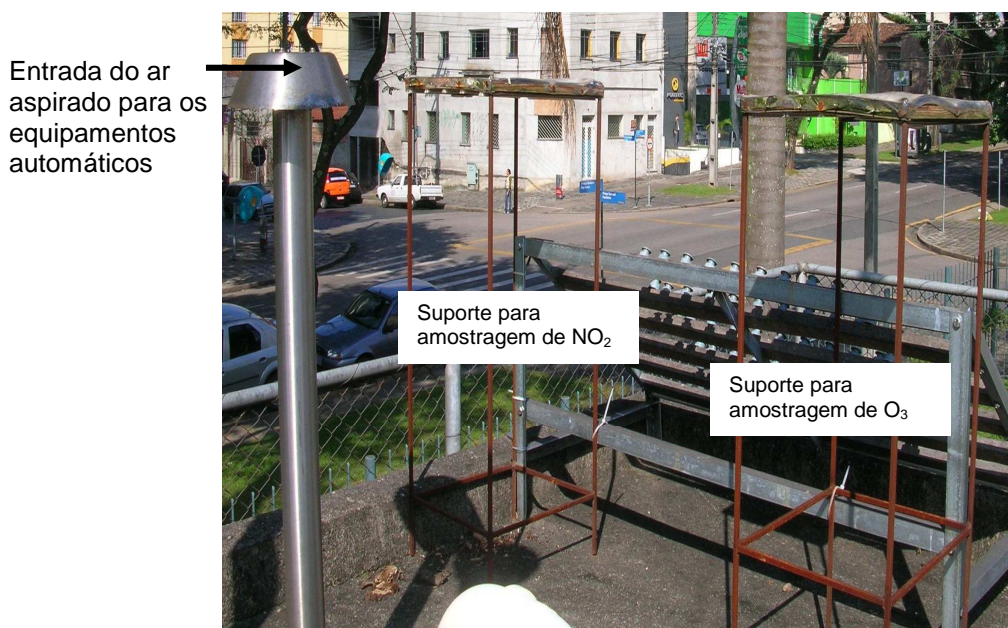


FIGURA 12 – SUPORTE PARA INSTALAÇÃO DOS AMOSTRADORES NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

A altura dos suportes e, conseqüentemente, dos amostradores, foi ajustada para que ficasse na mesma altura da entrada do ar aspirado para os equipamentos automáticos da estação. Os amostradores foram expostos próximos no mesmo suporte, fixos pela própria base da placa de Petri, com a abertura para baixo, conforme FIGURA 13.

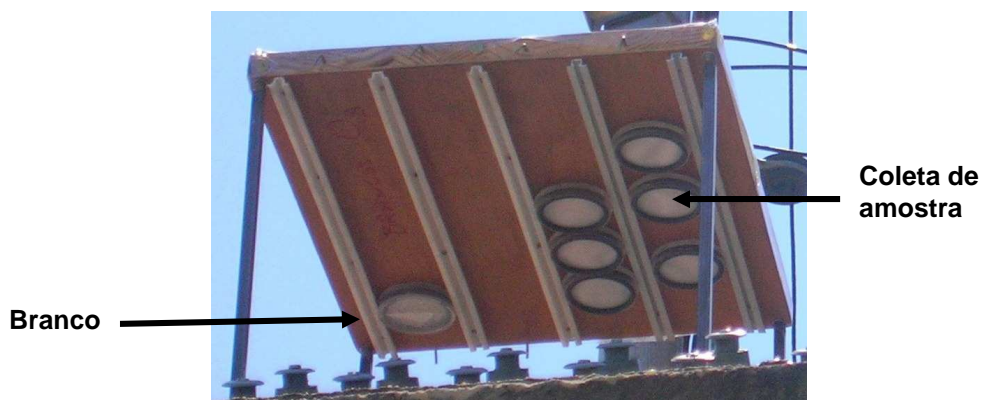


FIGURA 13 – FIXAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO SUPORTE PARA COLETA DE AMOSTRAS

O tempo de amostragem utilizado nesta pesquisa variou de um a sete dias para o NO_2 e de um a onze dias para O_3 . O tempo de exposição assumido inicialmente foi de um dia (24h), baseado no menor tempo proposto por Baumbach (1998), de um dia a três semanas para NO_2 e seis horas a quatro dias para o O_3 .

3.6.1 Exposição do NO_2

A exposição dos amostradores para a fixação de NO_2 na solução absorvedora foi realizada em um conjunto de branco, duplicata, triplicata ou quadruplicata dos amostradores, mantendo as mesmas condições de preparo, transportes e exposição já mencionados anteriormente, FIGURA 14

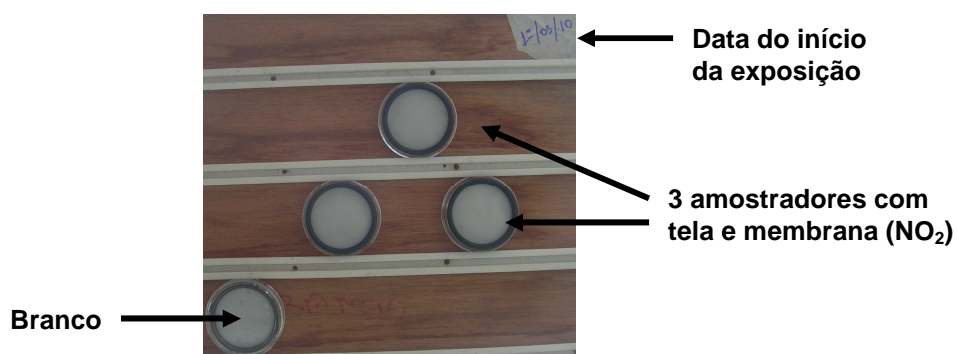


FIGURA 14 – CONJUNTO DE TRIPPLICATA E BRANCO DE AMOSTRADORES PARA COLETA DE NO_2

Os amostradores apresentados na FIGURA 15, foram expostos no mesmo dia e horário, com as mesmas características (volume de solução de absorção de 1 mL, com tela de aço e membrana de poliéster para evitar turbulência), após

exposição por quatro dias (26 a 30/03/10) para absorção de NO_2 . A numeração 33, 34 e 35 serve como registro de identificação e o branco é o amostrador utilizado para calibrar o espectrofotômetro UV/VIS.

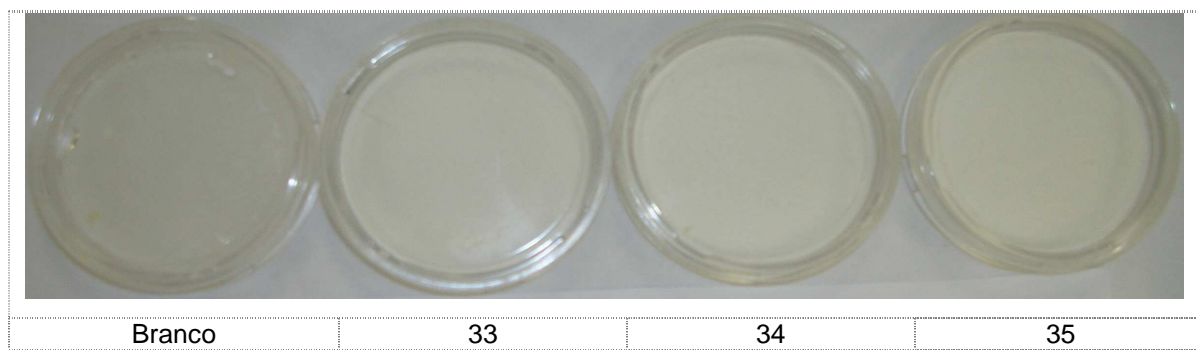


FIGURA 15 – AMOSTRADORES DE NO_2 EXPOSTOS POR QUATRO DIAS

3.6.2 Exposição do O_3

A exposição dos amostradores para a fixação de O_3 , na solução absorvedora, foi realizada em um conjunto de branco, duplicata ou triplicata dos amostradores, mantendo as mesmas condições de preparo, transporte e exposição já mencionados anteriormente. Após os primeiros experimentos, verificou-se que não havia fixação do ozônio no filtro ou quando ocorria, a metodologia não possibilitava a leitura em absorbância, dando como resultado erro de leitura ou zero de absorbância. Adotou-se nova montagem no amostrador, isto é, após a tela não se colocou a membrana de poliéster e, portanto, a barreira para turbulência foi a própria tela de aço inoxidável, FIGURA 16.

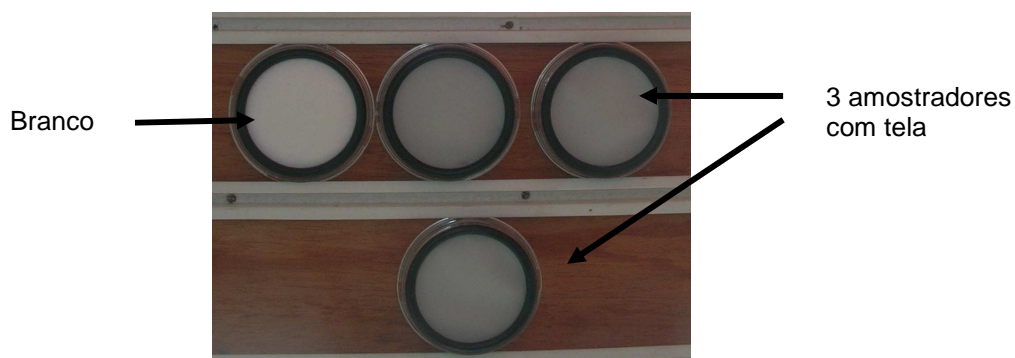


FIGURA 16 – CONJUNTO DE BRANCO E TRIPLICATA DE AMOSTRADORES PARA COLETA DE O_3 .

Os amostradores foram expostos no mesmo dia e horário, com as mesmas características (volume de solução de absorção de 1 mL e tela de aço para evitar turbulência), sendo a placa do branco usada como referência zero de ozônio nas leituras no espectrofotômetro UV/VIS. A ocorrência de ozônio absorvido nos amostradores é visível a “olho nu” como mostra a FIGURA 17. A numeração 8, 18 e serve como registro de identificação e o branco é o amostrador utilizado para calibrar o espectrofotômetro UV/VIS.

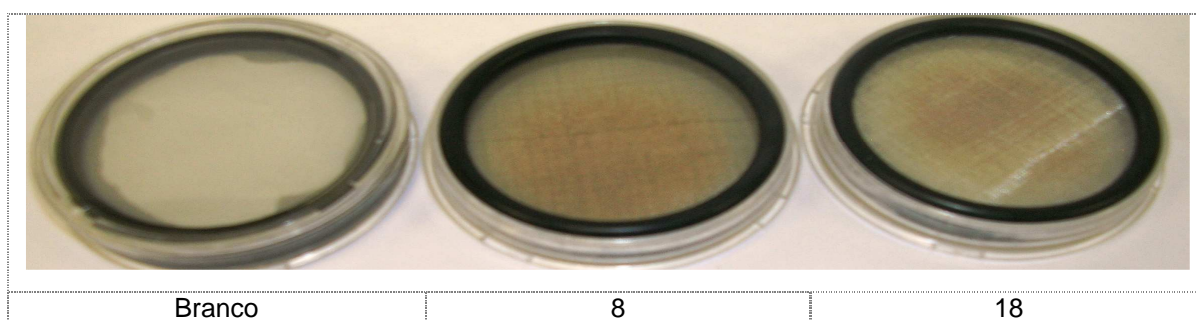


FIGURA 17 – AMOSTRADORES DE O_3 EXPOSTOS POR CINCO DIAS

3.7 DETERMINAÇÃO DE NO_2 E O_3

Os amostradores, ao serem recolhidos, foram tampados, envoltos em papel alumínio, colocados em frascos com tampa, para serem preservados. Foram transportados até o laboratório de análises físico-químico e estocados a 4°C até o momento da análise. Para as medidas foram utilizados os brancos expostos com os amostradores de NO_2 e O_3 , respectivamente. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro UV/VIS da marca QUIMIS®, FIGURA 18. Para se ter confiabilidade, realizou-se leitura de três brancos em todas as determinações para cada análise específica e, no caso de valores diferentes, adotou-se como zero a solução que forneceu o menor valor em absorbância, as leituras em absorbância foram realizadas com o comprimento de onda de 540 nanômetros (nm) para NO_2 e 366 nm para O_3 .



FIGURA 18 – ESPECTROFOTÔMETRO UV / VIS

3.7.1 Análise de NO_2

O filtro de NO_2 foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 25 mL de água destilada, tampou-se e sacudiu-se por 1 minuto até desintegração do filtro. Em seguida, foi aquecido em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ com o frasco não totalmente fechado, por meia hora, FIGURA 19. Retirou-se da estufa e deixou-se esfriar até temperatura ambiente, tampado.

FIGURA 19 – FILTRO DE NO_2 DESINTEGRADO NO ERLLENMEYER EM AQUECIMENTO NA ESTUFA.

Filtrou-se a amostra e 5 mL do filtrado foram misturados em um balão volumétrico de 50 mL com 20 mL de solução reagente, tendo como produto um diazo composto, a partir da reação que ocorre entre o NO_2 e a sulfanilamida que na presença do NEDA (N-(1-naftil-etilenodiamina), forma um corante vermelho violeta (“tom rosa” conforme fotos) que absorve em comprimento de onda de 540 nm, segundo as reações apresentadas na, FIGURA 20.

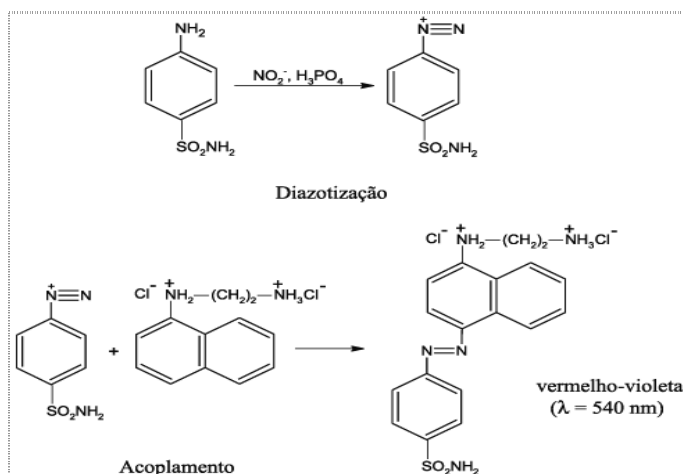


FIGURA 20 – REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DE NO_2
 FONTE: CAMPOS & CRUZ (2006)

Aguardou-se por 5 minutos para a reação se completar, conforme Baumbach (1998), no entanto Campos et al. (2006) aguardaram 15 min para que a reação se completasse. Após o tempo de reação, mediu-se a absorbância no espectrofotômetro em cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico e comprimento de onda de 540 nm, no qual a cubeta da esquerda está com a solução do branco e a da direita com o diazo composto, FIGURA 21.



FIGURA 21 – CUBETAS E BALÃO COM O DIAZO COMPOSTO FORMADO NA DETERMINAÇÃO DE NO_2

3.7.2 Análise de O_3

O filtro de O_3 foi colocado em um balão de fundo chato de 100 mL, adicionaram-se 25 mL de iodeto de potássio 1%, tampou-se e sacudiu-se por 1 minuto até desintegração do filtro. Depois, a solução foi filtrada e mediu-se rapidamente em cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico e comprimento de

onda de 366 nm, FIGURA 22. A intensidade da cor (marrom) diminui rapidamente devido à luz e ao calor.

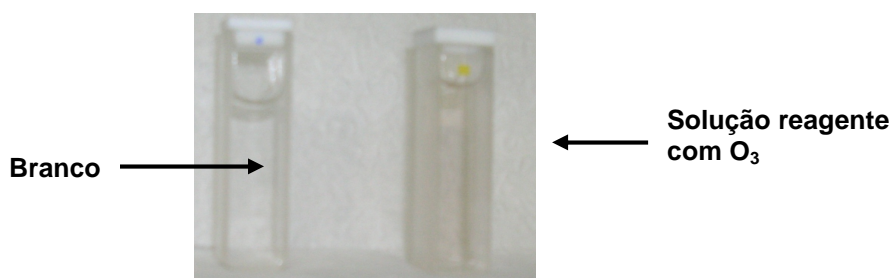


FIGURA 22 – CUBETA COM O BRANCO E COM A SOLUÇÃO REAGENTE COM O₃

3.8 CONSTRUÇÃO DA FUNÇÃO DE REGRESSÃO

Para a construção da função de regressão, foram utilizados os dados de NO₂ e O₃ dos equipamentos automáticos da estação OP fornecidos pelo IAP. Os dados da temperatura e da umidade relativa foram fornecidos pelo LACTEC, parâmetros realizados pelos equipamentos da estação de monitoramento Santa Cândida, pois a estação OP, por motivos técnicos, não registrou, ou registrou apenas esses dados durante o estudo. As análises para determinação das absorvâncias foram realizadas no laboratório físico-químico do SENAI-CIC/PR por espectrofotometria UV-VIS, a partir dos amostradores passivos desta pesquisa. Diferentemente das pesquisas realizadas por Campos e Cruz (2006), que realizaram a extração do O₃ fixado sob o filtro por cromatografia gasosa e a determinação de NO₂ atmosférico através da espectrofotometria molecular UV/VIS, método de Griess-Saltzman modificado, como métodos analíticos.

Neste trabalho mediu-se a taxa de transferência de massa F (Eq 2.2) através da absorvância, também chamada de extinção, sendo um parâmetro que acompanha a massa do analito e correlacionou-se com a concentração acumulada da estação, considerando o valor da estação de monitoramento da qualidade do ar como verdadeiro. Desta forma:

$$\text{Concentração } c = \frac{\text{massa analisada } [\mu\text{g}]}{\text{taxa de coleta } [\text{m}^3/\text{d}] * \text{duração } [\text{d}]} \quad \text{Eq 2.5}$$

sendo a

$$\text{Absorbância} = \varepsilon * c * e, \text{ conforme Lambert-Beer} \quad \text{Eq 2.6}$$

ou

$$\text{Absorbância} = \varepsilon * \frac{m}{V} * e \quad \text{Eq 2.7}$$

então a massa analisada

$$m = \frac{\text{ABS} * V}{\varepsilon * e} = \text{ABS} * C1 \quad \text{Eq 2.8}$$

onde:

c = concentração

ABS = Absorbância

V = volume da cubeta

ε = coeficiente de extinção

e = espessura da cubeta

C1 = constante

a taxa de coleta é outra constante = C2, assim vale:

$$\text{Concentração } c * \text{duração} = \text{ABS} * \frac{C1}{C2} \quad \text{Eq 2.9}$$

ou

$$\text{Concentração acumulada} = \text{ABS} * C \quad \text{Eq 2.10}$$

Ou seja, é a função de regressão construída pelas concentrações da estação e as Absorbâncias do fotômetro.

Os números de campanha (conjunto de branco, duplicatas, triplicatas ou quadruplicatas) foram um total de quarenta e cinco para NO₂ e trinta e nove para O₃, com exposição de um a sete dias e com exposição de um a onze dias, respectivamente. As campanhas ocorreram em paralelo e coincidiram com períodos de temperaturas amenas, instabilidade, nebulosidade e precipitações frequentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DADOS GERADOS PELA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

Os dados gerados pela estação OP de outubro de 2009 a maio de 2010 fornecidos pelo IAP. Esses dados estão tabulados de hora em hora. Em alguns registros horários e até em alguns dias ocorreram lacunas, isto é sem registro de leitura dos equipamentos automáticos (item 3.1). No caso de apenas uma lacuna horária, para os cálculos de concentrações acumuladas, fez-se a média entre o valor anterior e posterior. No entanto; no caso de uma de lacuna, as campanhas realizadas neste período foram descartadas por não haver possibilidade de correlação. Os parâmetros temperatura, umidade relativa e pressão atmosférica, da RMC, fornecidas pelo LACTEC, com registros da Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar Santa Cândida, pois durante o período de pesquisa na estação OP houve pouquíssimos registros destes parâmetros, apenas de fevereiro a meados de maio. Apesar de sabido que as temperaturas, umidades relativas e pressão apresentam diferenças na “grande Curitiba”, considerou-se, para esta pesquisa, mais importante ter valores aproximados a nenhum valor. A diferença de temperatura entre as duas estações variou de 1 a 18 %, sendo a diferença menor no período de alta insolação e maior no período da noite, alternando para mais ou para menos nas estações. Obviamente não é regra, visto que o centro da cidade, conforme Godish (2004) [...] as áreas urbanas são caracterizadas pela rugosidade da superfície relativamente elevada e, como consequência, a velocidade do vento diminui, diferenciando a temperatura e dispersão dos poluentes.

4.1.1 Rosa dos Ventos, Médias Diárias, Mínimos e Máximos dos Poluentes da RMC

Assim como o gráfico da rosa dos ventos da FIGURA 3 (2.5.1), mostrando a frequência dos ventos no ano de 2009 da RMC, evidenciando vento vindo do leste, o gráfico da FIGURA 23 da rosa dos ventos da estação OP, período Out/09 a Maio/10, confirma essa predominância.

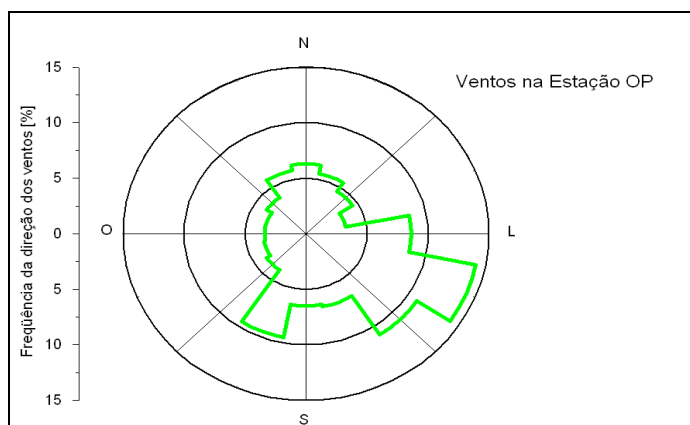


FIGURA 23 – ROSA DOS VENTOS DO PERÍODO DE OUT/2009 A MAIO/2010

A FIGURA 24 mostra a variação média dos poluentes analisados na estação OP durante o ano de 2009 (IAP, 2010), destacando-se em amarelo o NO_2 , mostrando dois horários de maior média (7 e 18 h), horários de maior movimentação de veículos e em azul claro o ozônio com maior média às 13h, horário de maior insolação.

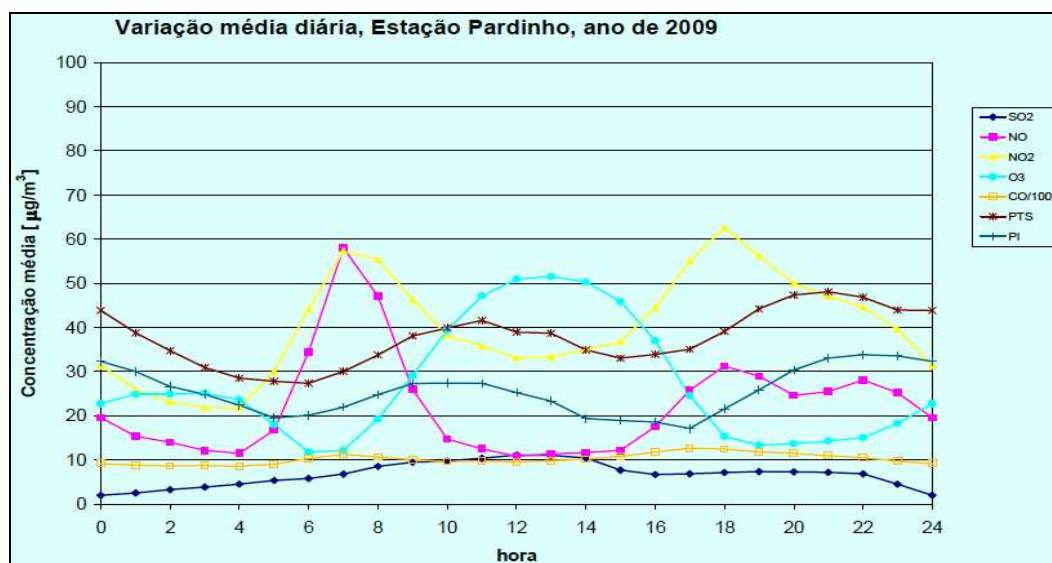


FIGURA 24 – VARIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DOS POLUENTES, ESTAÇÃO OP, ANO DE 2009.
FONTE: IAP (2010)

A FIGURA 25 mostra os gráficos das médias diárias da temperatura e umidade relativa, registrados na estação Santa Cândida, a média da velocidade do vento e a maior frequência diária da direção do vento registrados na estação Ouvidor Pardinho, no período de estudo.

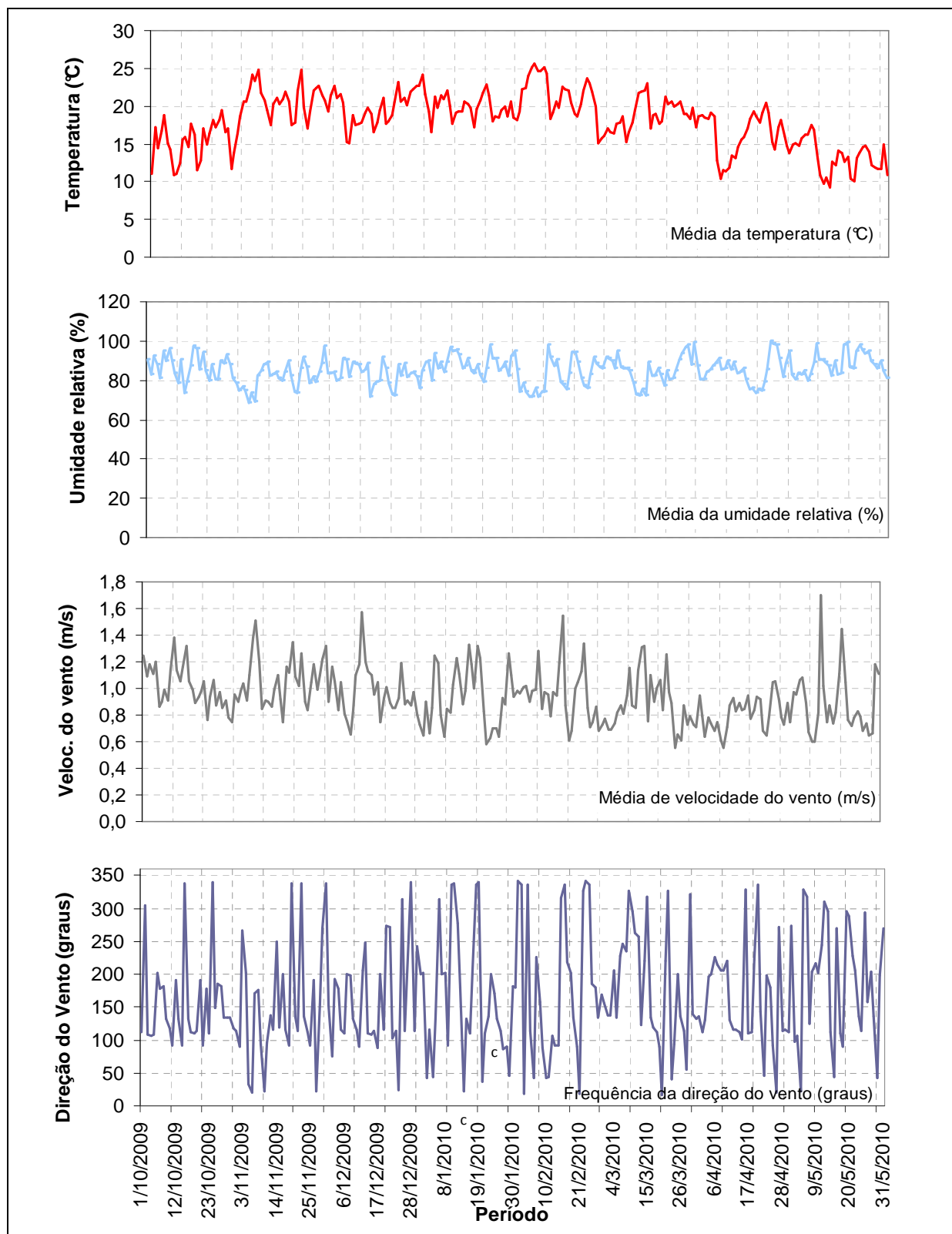


FIGURA 25 – COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DA ESTAÇÃO SANTA CÂNDIDA, VELOCIDADE E DIREÇÃO DO VENTO DA ESTAÇÃO OUVIDOR PARDINHO, NO PERÍODO DE ESTUDO.

A TABELA 4 mostra os valores mínimos e máximos do período estudado e a direção dos ventos mais frequentes, para acompanhamento dos gráficos de máximas concentrações de NO_2 e O_3 . Também mostra que no mês de nov./09 ocorreu a máxima concentração de ozônio ($108,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) na atmosfera e a máxima temperatura ($34,0^\circ\text{C}$). Enquanto para o NO_2 a máxima concentração ($144,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e a menor umidade relativa ($39,90\%$) ocorreram em abr./10 no período. A velocidade do vento em todo o período foi de vento fraco.

TABELA 4 – TEMPERATURA (T), UMIDADE RELATIVA (UR), VELOCIDADE (Vel V) E DIREÇÃO DO VENTO (Dir V) MÍNIMA E MÁXIMA NO MÊS, DA RMC

Mês/Ano	NO_2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		O_3 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		T ($^\circ\text{C}$)		(UR) (%)		Vel V (m/s)		Dir V (grau)
	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	maior frequência
Out/09	3,95	141,1	0,20	80,6	7,8	29,3	42,5	100,0	0,4	2,1	155,4
Nov/09	6,40	118,3	0,20	108,1	13,8	34,0	40,6	100,0	0,4	2,1	151,8
Dez/09	7,52	139,9	0,39	99,7	11,8	31,7	41,0	100,0	0,4	2,3	164,8
Jan/10	7,15	116,3	0,20	87,3	13,9	30,2	48,3	100,0	0,3	2,4	164,8
Fev/10	6,40	102,1	0,20	93,0	11,9	33,5	40,4	100,0	0,2	2,6	179,4
Mar/10	7,52	107,8	0,20	78,1	11,3	30,0	43,9	100,0	0,3	2,2	178,3
Abr/10	5,83	144,6	0,20	80,0	7,2	27,6	39,9	100,0	0,3	2,0	160,9
Maio/10	4,33	115,5	0,20	79,1	4,0	24,2	47,2	100,0	0,2	2,1	191,7

4.1.2 Concentrações de NO_2 e O_3

O comportamento das concentrações máximas horárias de dióxido de nitrogênio, das concentrações médias diárias no período da pesquisa e os limites para padrão primário e secundário estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 para NO_2 estão demonstrados na FIGURA 26. As concentrações máximas dos poluentes estão apresentadas na TABELA 4.

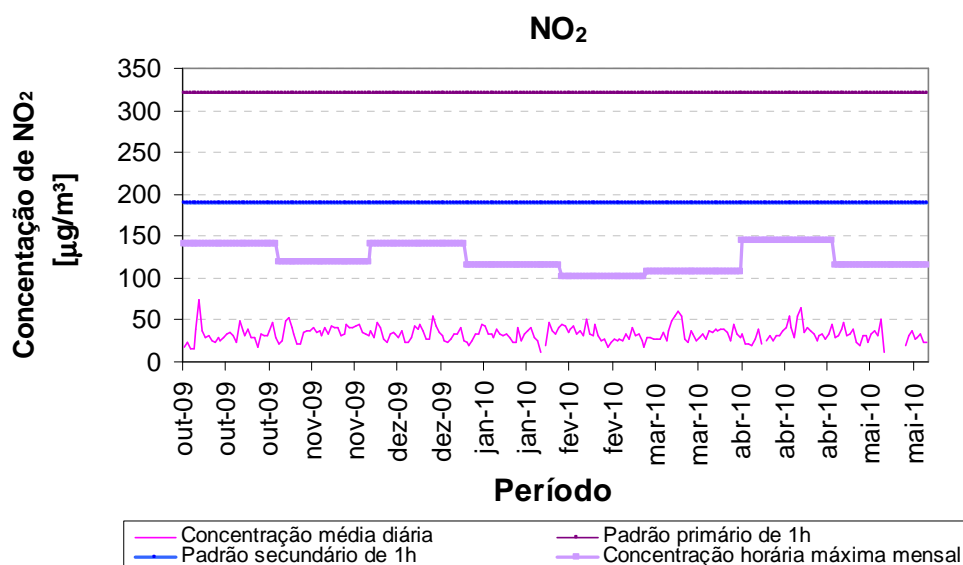


FIGURA 26 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA HORÁRIA E MÉDIA DIÁRIA DE NO₂ COM O LIMITE PADRÃO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO NO PERÍODO.

A concentração máxima horária de cada mês registrada para NO₂, no período de outubro de 2009 a maio de 2010, mostra que não houve violação dos limites primário e secundário da qualidade do ar, estabelecido pela legislação brasileira vigente.

O comportamento das concentrações máximas horárias de ozônio, das concentrações médias diárias no período da pesquisa e os limites para padrão primário e secundário estabelecidos pela Resolução CONAMA nº. 03/90, SEMA nº. 054/06 para O₃ estão demonstrados na FIGURA 27. As concentrações máximas dos poluentes estão apresentadas na TABELA 4. A FIGURA 27 mostra que no período a concentração máxima horária do O₃ não ocasionou violação do limite primário e secundário da qualidade do ar na estação OP, estabelecidas pela legislação brasileira vigente.

No gráfico da FIGURA 26, a maior concentração horária de NO₂ em março foi de 78,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em maio de 79,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e em abril de 80,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valor limitante de qualidade do ar) são considerados de “qualidade boa” e são tão preocupantes como as máximas concentrações horárias dos outros períodos que se encontra com qualidade regular, conforme TABELA 4.

Em ambos os casos, NO₂ e O₃, a qualidade do ar regular pode gerar problema respiratório em crianças e idosos com sensibilidade aos mesmos (SALDIVA, 2010 e DANNI-OLIVEIRA, 2008).

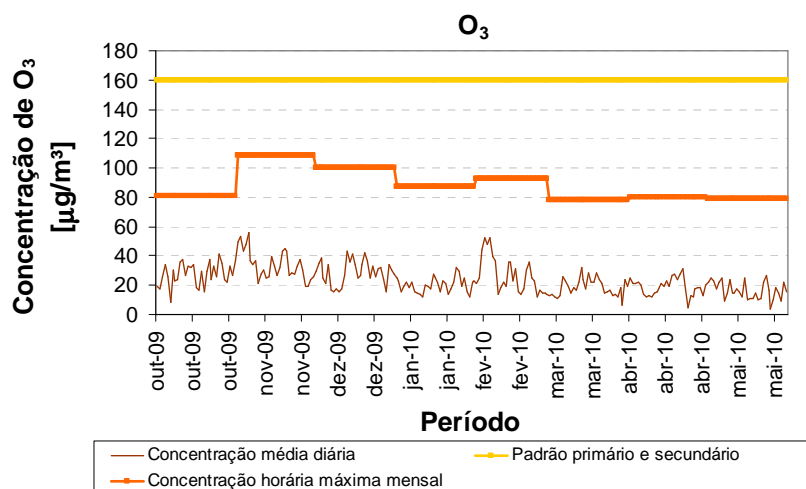


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA HORÁRIA E MÉDIA DIÁRIA DE O_3 COM O LIMITE PADRÃO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO NO PERÍODO.

As médias mensais das concentrações de NO_2 e O_3 e demais parâmetros estão descritas na TABELA 5

TABELA 5 – MÉDIAS MENSAIS DE NO_2 , O_3 , TEMPERATURA, UMIDADE RELATIVA, VELOCIDADE DO VENTO E DIREÇÃO DO VENTO

Período	Média mensal					Direção do Vento maior frequência (graus)
	NO_2 [$\mu g/m^3$]	O_3 [$\mu g/m^3$]	T ($^{\circ}C$)	UR (%)	Vel V (m/s)	
Out/09	31,6	27,6	15,6	86,4	1,01	155,4
Nov/09	36,7	34,1	21,0	82,0	1,06	151,8
Dez/09	34,0	28,6	19,8	83,3	0,96	164,8
Jan/10	30,7	20,1	19,8	88,2	0,94	164,8
Fev/10	32,3	26,8	21,2	82,3	0,96	179,4
Mar/10	35,1	18,7	19,0	85,3	0,88	178,3
Abr/10	33,2	18,7	16,0	85,4	0,81	160,9
Mai/10	24,9	16,4	13,2	88,5	0,89	191,7

A umidade relativa média teve os valores concentrados acima de 80%. Realmente, no período de outubro 2009 a maio de 2010 houve grande incidência de chuva e baixas temperaturas, fatores que não colaboram para a formação do ozônio troposférico.

As médias mensais do dióxido de nitrogênio revelaram valores com pequenas variações durante a maior parte do período. A maior média foi de 36,7 $\mu g/m^3$ ocorreu no mês de nov/09, a temperatura média foi de 21,0 $^{\circ}C$, umidade relativa média de 82 % e a velocidade do vento média foi de 1,06 m/s, FIGURA 28. Em relação ao ozônio destacam-se maior concentração média, também em

novembro com $34,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, FIGURA 27, período em que iniciou as condições favoráveis a dispersão, conforme demonstrado na FIGURA 4 (p.37).

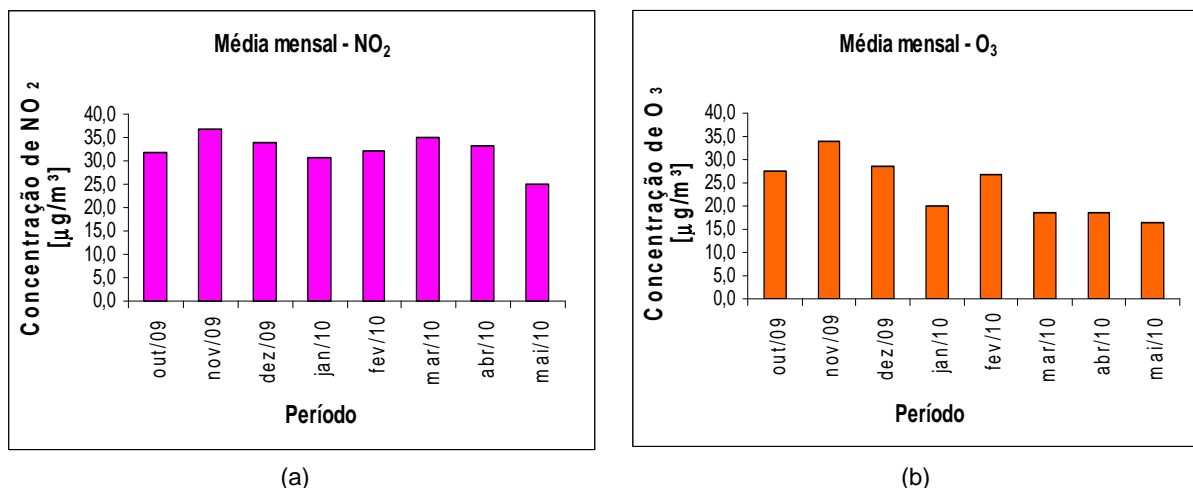


FIGURA 28 – MÉDIA MENSAL DE NO₂ (a) E MÉDIA MENSAL DE O₃ (b), DURANTE O PERÍODO DA PESQUISA.

Os poluentes NO₂ e O₃ têm um padrão horário de acordo com a temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento. Na TABELA 6 encontra-se as médias horárias do período de out/9 a maio/10, para as 24 horas do dia. A FIGURA 29 mostra o comportamento dos poluentes. Mais uma vez o gráfico mostra a relação inversa entre dióxido de nitrogênio e ozônio.

Os máximos de concentração de NO₂ ocorrem no meio da manhã como mostrado na figura 2 (item 2.3.1.2) de acordo com Godish (2004) e com o gráfico da FIGURA 24 da estação OP (item 4.1.1) e pelo horário está diretamente relacionado com a movimentação veicular (horários de pico: escola / início de trabalho e escola / término de trabalho). E o ozônio, como mencionado (2.3.1.4) tem as máximas concentrações no período da tarde, entre 15 e 17 horas, poucas horas depois em que ocorre a máxima incidência de raios solares (por volta das 12 -13h). Neste mesmo período da tarde a umidade diminui. A velocidade do vento não passa dos 5,5 km/h. Observando também, um rápido decréscimo da concentração no período noturno, em que não há radiação solar para sua formação, sendo evidenciado no gráfico da FIGURA 29 o comportamento desses registros.

TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA HORÁRIA NO PERÍODO DE OUT./09 A MAIO/10

Hora (h)	UR (%)	T (°C)	NO ₂ [µg/m ³]	O ₃ [µg/m ³]	Vel V (km/h)
0	96,13	15,83	30,96	16,16	3,10
1	96,59	15,58	26,83	19,65	2,74
2	97,03	15,32	22,70	22,52	2,81
3	97,35	15,08	21,48	24,03	3,10
4	97,52	14,87	20,28	23,52	2,38
5	97,81	14,71	23,05	21,61	2,38
6	97,91	14,55	29,52	15,99	2,59
7	97,73	14,86	35,41	10,71	2,38
8	94,13	16,22	38,91	12,26	2,38
9	85,79	18,11	38,87	19,03	2,59
10	77,51	19,88	35,05	27,96	3,67
11	71,68	21,31	29,87	35,76	4,39
12	68,55	22,19	26,77	39,92	4,18
13	66,93	22,70	25,85	41,04	3,89
14	65,70	23,12	26,62	40,97	3,53
15	66,31	22,86	28,95	39,97	3,60
16	68,47	22,14	31,66	37,42	3,67
17	71,86	21,20	36,08	31,52	4,10
18	77,17	19,83	40,44	22,64	3,67
19	83,64	18,42	43,88	16,35	3,60
20	89,01	17,37	43,57	13,14	3,38
21	92,20	16,77	42,39	12,39	2,74
22	94,21	16,39	39,48	12,48	3,24
23	95,35	16,08	35,87	13,98	2,95
24	96,13	15,83	30,96	16,16	3,10

Observa-se a umidade relativa que devido ao aquecimento no decorrer do dia diminui.

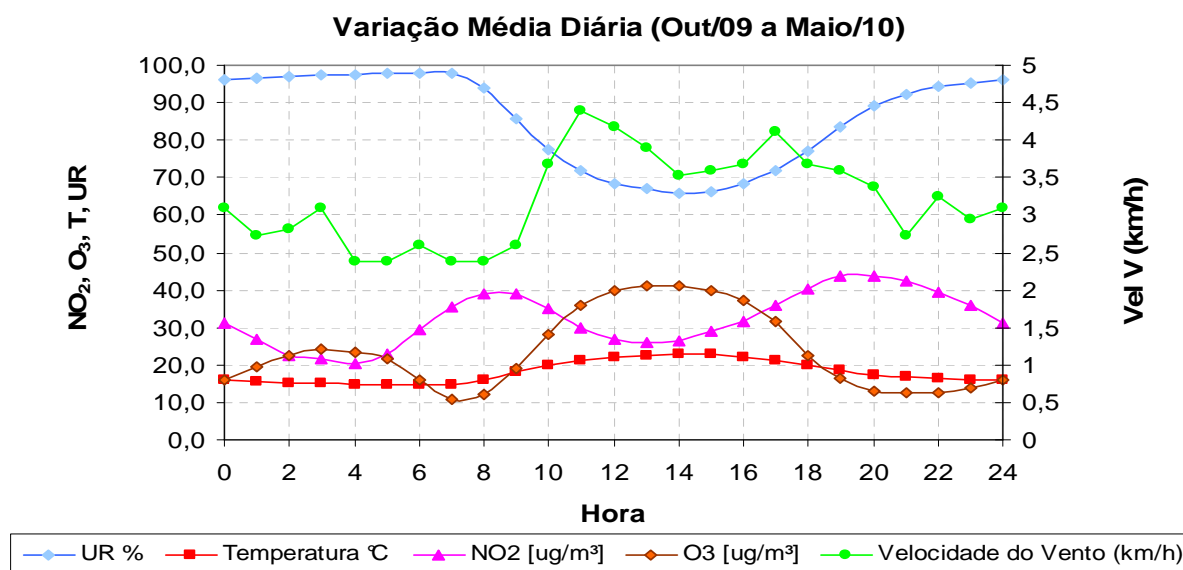


FIGURA 29 – VARIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA NO PERÍODO DE OUT/09 A MAIO/10

Observa-se, também influência da temperatura e velocidade do vento na formação do ozônio, assim como a sua relação com o aumento e decréscimo da concentração do dióxido de nitrogênio, que por sua vez fica bem caracterizado com horários de pico dos veículos, principalmente na região central, onde se encontra a estação OP. A TABELA 7 mostra o número de ocorrências no período de out/09 a maio/10 de concentrações na zona limítrofe ou acima da qualidade do ar considerada boa ($0 - 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e regular (100 a $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

TABELA 7 – COMPARATIVO ENTRE DIREÇÃO DO VENTO E AS CONCENTRAÇÕES DOS POLUENTES NO LIMITE DA QUALIDADE DO AR DE BOA PARA REGULAR

Poluente	Média horária	Ocorrência	0 - 90 Graus	90 - 180 Graus	180 - 270 Graus	270 - 360 Graus
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		Norte-Leste	Leste-Sul	Sul-Oeste	Oeste-Norte
NO ₂	≥ 100	= 35	4	7	16	8
		%	11,4%	20,0%	45,7%	22,9%
O ₃	≥ 80	= 61	23	4	11	23
		%	37,7%	6,6%	18,0%	37,7%

O gráfico da FIGURA 30 evidencia a ocorrência da qualidade do ar regular com a direção do vento.

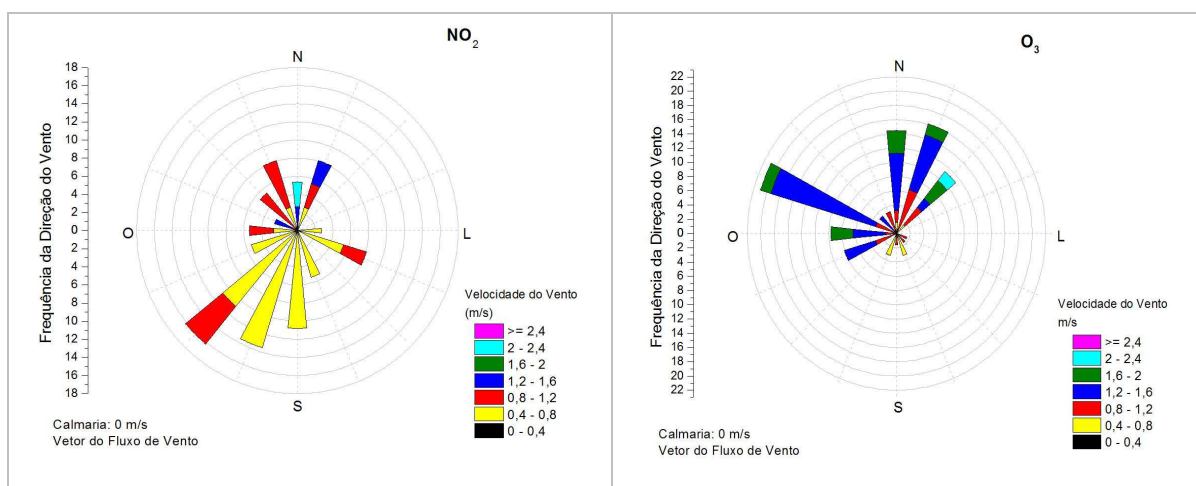


FIGURA 30 – OCORRÊNCIAS DAS CONCENTRAÇÕES EM ZONAS LÍMITROFES E A PREDOMINÂNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO.

Para dióxido de nitrogênio 46% tem predominância dos ventos vindos da região sudoeste (referência da região sudoeste = Bairro CIC), com baixa velocidade do ar ($0,4$ a $1,2 \text{ m/s}$). De acordo com Godish (1998), o ar estável resiste a deslocamentos verticais. O gráfico do ozônio mostra que 37,7% são ventos provenientes da região noroeste e 37,7% da região nordeste (referência da região noroeste: Bairro Santa

Felicidade, nordeste = Santa Cândida), com velocidade do ar em torno de 1,2 a 1,6 m/s.

Na FIGURA 31 é apresentada a rosa dos ventos da estação OP para todo o período estudado, mostrando duas direções predominantes da direção e velocidade dos ventos que são os quadrantes sudeste e sudoeste, isto é, regiões leste-sul e sul-oeste. Porém, não se pode caracterizar uma região apenas por sua direção predominante, podendo acarretar em perda de informação.

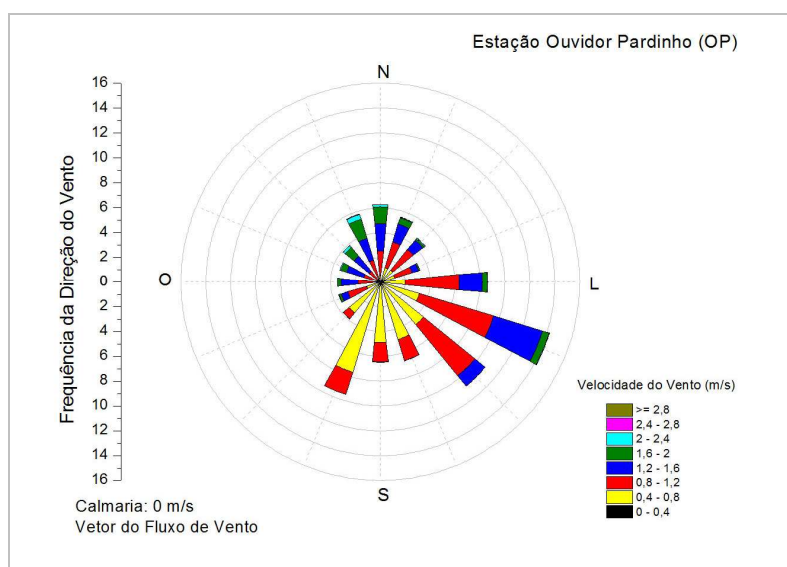


FIGURA 31 – ROSA DOS VENTOS DA ESTAÇÃO OP NO PERÍODO DE OUT/09 E MAIO/10.

4.2 CAMPANHA DE NO₂

Na FIGURA 32 tem-se os resultados de uma das campanhas realizadas na coleta de NO₂. As placas (a), (b), (c) e (d) foram expostas no mesmo dia e nas mesmas condições de preparo. A placa (a) era o branco, a (b) perdeu a membrana e a tela durante a exposição (não houve registro do momento em que a tela e a membrana caíram). As placas (c) e (d) estavam Ok (esta informação gerou “Leitura OK” na tabela geral com o valor da média da duplicata) e apresentou uniformidade nas “leituras” em absorbância no comprimento de onda de 540 nm (espectrofotometria UV-VIS). Os números 33, 34 e 35 foram usados como números de registros das placas para o controle de exposição.

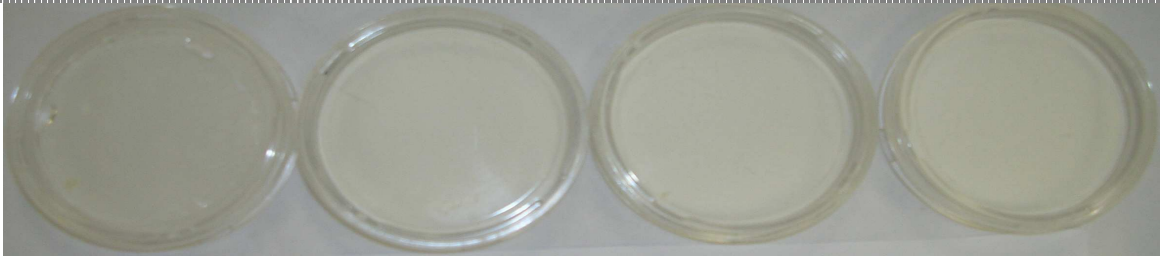

Exposição de 4 dias (26 a 30/03/10)			
Concentração acumulada no período = 3401 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Branco	nº 33	nº 34	nº 35
			
			
a) tela + membrana	b) Tela e membrana caíram	c) Tela + membrana	d) Tela + membrana
ABS = 0,000	ABS = 0,386 Leitura excluída	ABS = 0,189	ABS = 0,194
		Média = 0,192 \pm 0,004	

FIGURA 32 – AMOSTRADORES, LEITURAS DAS ABSORBÂNCIAS, COLORAÇÕES RESPECTIVAS ÀS CONCENTRAÇÕES APÓS EXPOSIÇÃO DE QUATRO DIAS.

A absorção de NO_2 nos amostradores (b), (c), e (d) evidenciou que a exposição direta, placa (b), causou uma sorção maior do NO_2 no filtro, ficando evidente somente após o tratamento dos filtros com a solução reagente.

Durante as análises, teve-se a oportunidade de criar uma escala colorimétrica com as diversas concentrações como mostra a FIGURA 33, obtidas em diferentes dias de exposição dos amostradores. Cada exposição do amostrador (data de início e término de exposição) foi denominada de campanha de estudo, descritas nas tabelas como número de campanha. Realizou-se a leitura da absorbância, no mesmo dia, referente a onze campanhas ocorridas em datas diferentes. A escala foi criada com os amostradores que perderam as membranas ou as membranas e as telas de aço inox, que ficaram expostos ao ar atmosférico NO_2 diretamente. A contaminação do branco (ABS = 0,010) foi causada pelo mau fechamento da tampa. O equipamento foi aferido com o branco do amostrador (0,000 no comprimento de onda 540 nm) e a partir desta aferição as demais leituras foram diretas dos amostradores.

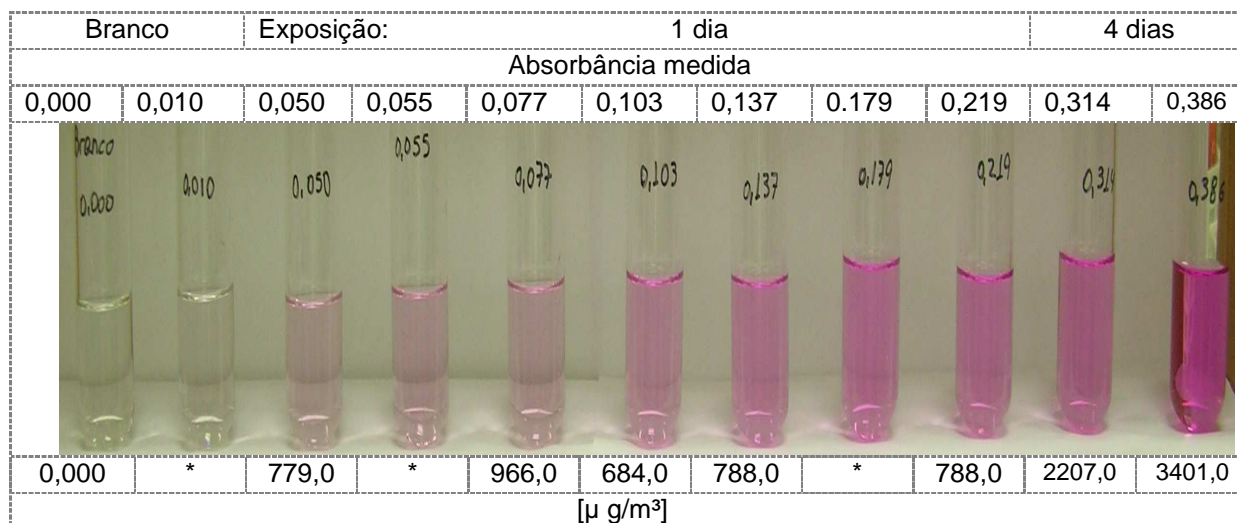


FIGURA 33 – ESCALA COLORIMÉTRICA DE CONCENTRAÇÕES DE NO₂ DAS DIVERSAS CAMPANHAS (LEITURA EM 19/04/10).

(*) Sem valor (não houve medição pelo equipamento da estação OP)

O número de campanhas para NO₂ foi de quarenta e cinco. Destas, seis não entraram nos dados: nas datas 7 a 8 de abril e 17 de maio a 24 de maio, deste ano, os equipamentos da estação de monitoramento não registraram as leituras de NO₂. Das trinta e nove restantes, em treze campanhas durante a exposição dos amostradores, houve na maioria deles ou queda da membrana de poliéster ou o contato da membrana e tela de aço com o filtro impregnado com a solução absorvedora. Portanto, a forma de coleta proposta estava descaracterizada, em ambos os casos, sendo excluídos da média, restando para leitura apenas um amostrador, denominado de "placa única", FIGURA 34 (a). No entanto, ocorreram outras situações como mostra a FIGURA 32 (b) do conjunto de amostradores expostos apenas um sofreu alguma descaracterização restando duas "leituras OK". As numerações dos amostradores, como mencionado, são os registros de controles.

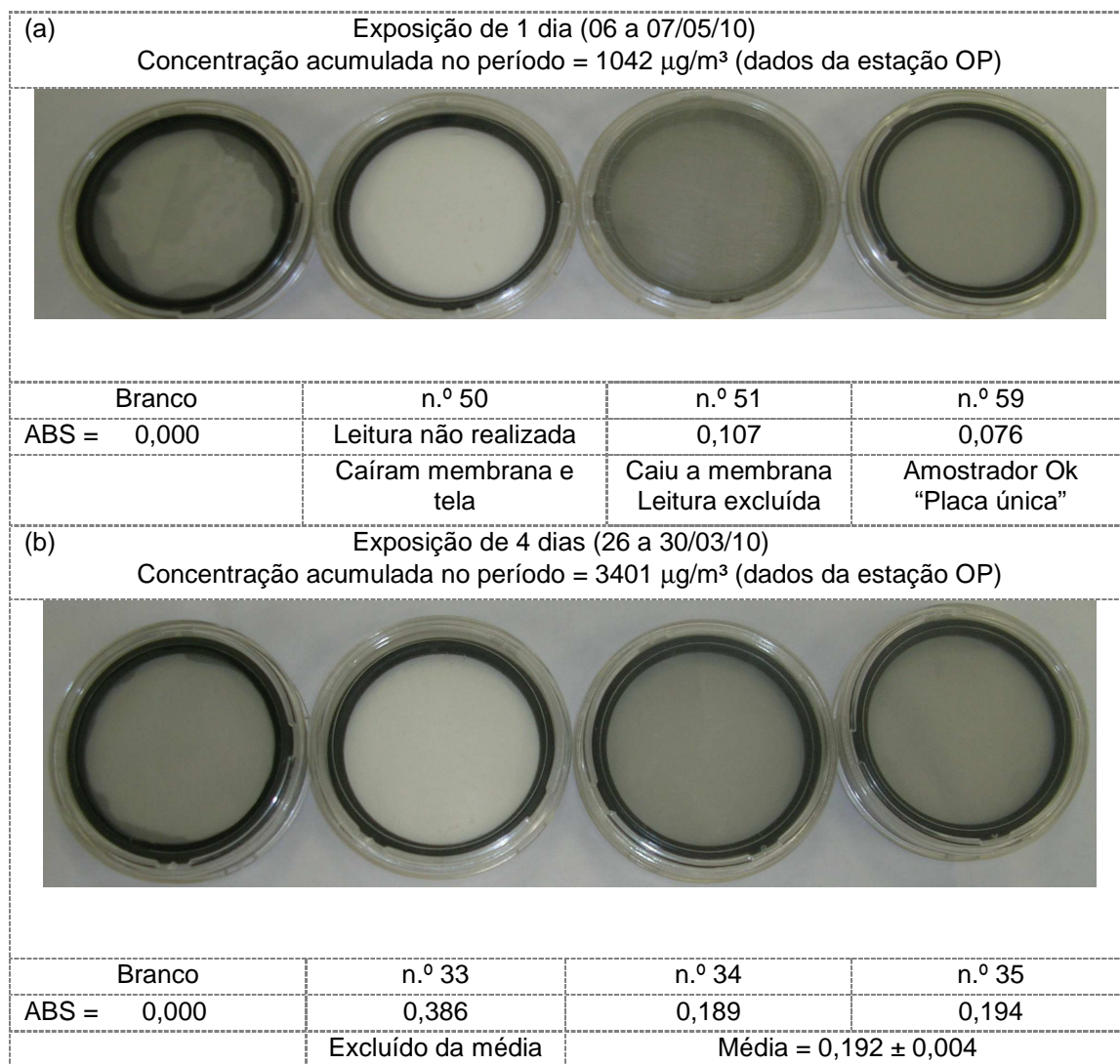


FIGURA 34 – EXPOSIÇÃO DE 1 DIA (a) E EXPOSIÇÃO DE 4 DIAS (b)

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** tem o registros das 45 campanhas realizadas com os amostradores passivos nas determinações de NO_2 . A coluna da concentração acumulada é a soma das médias horárias no período da exposição do amostrador passivo.

TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO₂ (CONTINUA)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada da estação [µg/m³]	Observações	Crítérios de Leitura
1	31	21/10/2009	22/10/2009	1	(0,137)	0,064			785,3	tela colada	tela colada
	32				(0,049)				785,3	caiu membrana	caiu membrana
	33				0,064				785,3	placa única	placa única
	34				(0,056)				785,3	2 filtros	dois filtros
2	25	22/10/2009	23/10/2009	1	0,056	0,060	0,005	7,7%	856,8		Leitura Ok
	26				0,058				856,8		
	27				0,059				856,8		
	28				0,068				856,8		
	29				0,060				856,8		
3	31	27/11/2009	28/11/2009	1	0,028	0,045	0,012	26,0%	918,1		Leitura Ok
	32				0,045				918,1		
	33				0,053				918,1		
	34				0,052				918,1		
4	10	1/12/2009	2/12/2009	1	0,054	0,054			768,2	placa única	placa única
5	31	2/12/2009	3/12/2009	1	0,048	0,048			1017,1	placa única	placa única
6	25	3/12/2009	4/12/2009	1	0,171	0,171			1007,5	placa única	placa única
7	17	26/11/2009	27/11/2009	1	0,060	0,060			978,1	placa única	placa única
8	33	1/3/2010	2/3/2010	1	0,022	0,024	0,002	8,6%	713,5		Leitura Ok
	34				0,026				713,5		
	35				0,025				713,5		
9	4	2/3/2010	3/3/2010	1	0,036	0,028	0,007	25,0%	638,2		Leitura Ok
	5				0,025				638,2		
	6				0,023				638,2		
	16				(0,034)				638,2	sem membrana	sem
10	21	3/3/2010	4/3/2010	1	0,026	0,024	0,004	18,2%	623,2		Leitura Ok
	22				0,027				623,2		
	23				0,019				623,2		
	15				(0,047)				623,2	sem membrana	sem

*(ABS) = absorbância em parênteses significa “problema na exposição do amostrador.

Absorbância = ABS = absorbância medida

EOP = Estação Ouvidor pardinho

TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO₂ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada da estação [µg/m³]	Observações	Critérios de Leitura
11	11	4/3/2010	5/3/2010	1	0,027	0,019	0,008	39,7%	675,5		Leitura Ok
	12				0,018				675,5		
	13				0,012				675,5		
	14				(0,033)				675,5	sem membrana	sem
12	7	5/3/2010	6/3/2010	1	0,025	0,022	0,005	23,6%	669,8		Leitura Ok
	8				0,025				669,8		
	9				0,016				669,8		
	A				(0,085)				669,8	sem membrana	sem
13	27	8/3/2010	9/3/2010	1	0,054	0,063	0,009	13,6%	997,9		Leitura Ok
	28				0,065				997,9		
	29				0,071				997,9		
14	4	9/3/2010	10/3/2010	1	0,093	0,079	0,012	15,8%	1172,2		Leitura Ok
	5				0,072				1172,2		
	6				0,071				1172,2		
15	24	16/3/2010	17/3/2010	1	0,041	0,034	0,008	22,2%	686,8		Leitura Ok
	25				0,036				686,8		
	26				0,026				686,8		
16	8	17/3/2010	18/3/2010	1	0,041	0,041			651,2	placa única	placa única
17	12	18/3/2010	19/3/2010	1	0,028	0,034	0,005	15,2%	645,4		Leitura Ok
	13				0,038				645,4		
	14				0,035				645,4		
18	21	23/3/2010	24/3/2010	1	0,061	0,056	0,005	9,0%	779,1		Leitura Ok
	24				0,055				779,1		
	30				0,051				779,1		
19	4	30/3/2010	31/3/2010	1	0,065	0,057	0,007	12,2%	793,6		Leitura Ok
	5				0,053				793,6		
	6				0,053				793,6		
20	26	31/3/2010	1/4/2010	1	0,058	0,051	0,010	19,4%	684,3		Leitura Ok
	28				(0,103)				684,3	caiu membrana	caiu membrana
	29				0,044				684,3		Leitura Ok

* A = marcação do amostrador com letra

TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO₂ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Concentração acumulada da estação [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Observações	Critérios de Leitura
21	54	5/4/2010	6/4/2010	1	(0,137)	0,050	0,008	16,2%	788,3	caiu membrana	caiu membrana
	55				(0,219)				788,3	caiu membrana	
	56				0,044				788,3		Leitura Ok
	57				0,055				788,3		
22	58	6/4/2010	7/4/2010	1	(0,077)	0,043	0,006	13,2%	965,9	caiu membrana	caiu membrana
	59				0,039				965,9		Leitura Ok
	60				0,047				965,9		
23	76	7/4/2010	8/4/2010	1	(0,165)				Leitura parcial da estação	caiu membrana	caiu membrana
	77				(0,044)					semi aberta	semi aberta
	78				(0,055)					leitura incoerente	leitura incoerente
24	81	8/4/2010	9/4/2010	1	(0,179)	0,179			75,8	caiu membrana	caiu membrana
	82				(0,050)				75,8	solução na borda	solução na borda
	83				(0,055)				75,8		
25	59	6/5/2010	7/5/2010	1	0,076	0,076			1.042,3	placa única	placa única
	51				(0,107)				1.042,3	caiu membrana	caiu membrana
26	29	19/5/2010	20/5/2010	1	0,035	0,039			sem leitura	equip.não fez leitura	sem leitura
	82				0,039						
	55				0,033						
27	21	19/10/2009	21/10/2009	2	0,082	0,099	0,017	16,8%	2009,5		Leitura Ok
	22				0,088				2009,5		
	23				0,112				2009,5		
	24				0,115				2009,5		
28	21	27/10/2009	29/10/2009	2	0,083	0,085	0,002	2,5%	1539,0		Leitura Ok
	22				(0,128)				1539,0	Perda sol. Contrastante	perda de sol
	23				0,086				1539,0		Leitura Ok
29	B	6/3/2010	8/3/2010	2	(0,135)	0,063			1504,2	caiu membrana	caiu membrana
	17				0,063				1504,2	placa única	placa única
30	35	10/3/2010	12/3/2010	2	0,202	0,202			2970,1	placa única	placa única
31	13	24/3/2010	26/3/2010	2	0,135	0,131	0,006	4,9%	1913,7		Leitura Ok
	14				(0,113)				1913,7	caiu membrana	caiu membrana
	27				0,126				1913,7		Leitura Ok

TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO₂ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada da estação [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Observações	Critérios de Leitura
32	5	11/5/2010	13/5/2010	2	0,123	0,123			1262,2	placa única	placa única
	18				(0,255)				1262,2	sol. na membrana	memb úmida
	28				(0,201)				1262,2	sem membrana	sem
	6				(0,255)				1262,2	caiu membrana	caiu membrana
33	81	25/5/2010	27/5/2010	2	0,112	0,111	0,017	15,3%	1593,6		Leitura Ok
	29				0,128				1593,6		Leitura Ok
	33				0,094				1593,6		Leitura Ok
34	16	16/10/2009	19/10/2009	3	0,122	0,118	0,006	4,9%	2190,0		Leitura Ok
	17				0,122				2190,0		
	18				0,110				2190,0		
	19				0,116				2190,0		
35	4	11/5/2010	14/5/2010	3	(0,153)				2201,5	tela úmida	tela úmida
	8				(0,178)				2201,5		
36	10	23/10/2009	27/10/2009	4	0,177	0,176	0,002	1,3%	2677,0		Leitura Ok
	20				0,179				2677,0		
	30				0,175				2677,0		
	35				0,174				2677,0		
37	21	12/3/2010	16/3/2010	4	0,145	0,145			3207,3	placa única	placa única
38	11	19/3/2010	23/3/2010	4	0,209	0,196	0,012	6,2%	3342,9		Leitura Ok
	18				0,185				3342,9		
	22				0,194				3342,9		
39	33	26/3/2010	30/3/2010	4	(0,386)	0,192	0,004	2,1%	3401,2	caiu membrana	caiu membrana
	34				0,189				3401,2		Leitura Ok
	35				0,194				3401,2		
40	51	1/4/2010	5/4/2010	4	(0,314)	0,151	0,013	8,60%	2206,6	caiu membrana	caiu membrana
	52				0,160				2206,6		Leitura Ok
	53				0,142				2206,6		
41	57	6/5/2010	10/5/2010	4	(0,450)	0,219			2831,5	caiu memb. e tela	caiu membrana
	60				0,219				2831,5	placa única	placa única
42	52	19/5/2010	24/5/2010	5	0,284				equip.não fez leitura	equip.não fez leitura	sem leitura
	84				0,253						
	102				0,255						

TABELA 8 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE NO₂ (CONCLUSÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada da estação [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Observações	Crítérios de Leitura
43	83	19/5/2010	25/5/2010	6	0,389				equip.não fez leitura	equip.não fez leitura	sem leitura
	128				0,327						
44	B	25/5/2010	31/5/2010	6	0,287	0,278	0,021	7,6%	4222,5		Leitura Ok
	34				0,254				4222,5		
	18				0,293				4222,5		
45	7	29/10/2009	5/11/2009	7	0,133	0,133			6452,6	placa única	placa única

No gráfico da FIGURA 35 verificou-se uma correlação (relação entre duas variáveis) entre a concentração acumulada e a absorvância medida. Os pontos em azul são campanhas em que, após a exposição de dois ou mais amostradores, por motivos de queda de membrana, contato da membrana com o filtro ocasionando contato direto, da solução absorvedora, com o ar atmosférico ou má vedação do anel de borracha, restou um único amostrador, também chamado de “placa”. Para esta situação denominou-se “leitura placa única”. E para os casos em que houve duas ou mais placas no final da mesma campanha, podendo realizar a média dos resultados das análises dos filtros impregnados com o poluente, ou seja, comparar resultados (média e desvio padrão) denominou-se “Leitura OK”.

Faz-se importante o entendimento deste procedimento, pois para o prosseguimento do estudo, algumas considerações foram estabelecidas. Como não se tinha possibilidade de média e desvio padrão do resultado de apenas uma placa, estas placas únicas não participaram da determinação da função de regressão. Das trinta e nove campanhas, treze foram eliminadas, apesar de onze se alinharem, visivelmente, com os outros vinte e seis (em rosa), ou seja, o resultado de sessenta e sete por cento das campanhas. Os pontos (0,133 ; 6452,58) e (0,171 ; 1007,5) são pontos de “placas únicas” e são os dois pontos mais distantes.

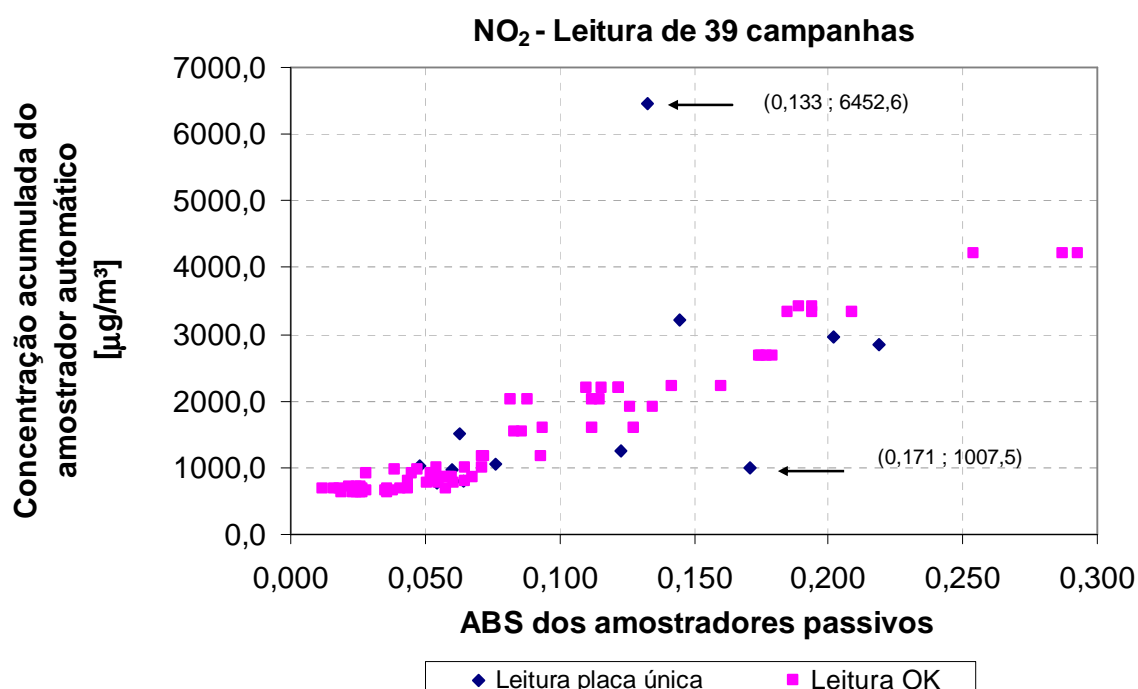


FIGURA 35 – CORRELAÇÃO ENTRE A ABSORVÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS EM 39 CAMPANHAS E A CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DOS AMOSTRADORES AUTOMÁTICOS DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

O gráfico da FIGURA 36 apresenta-se com os valores dos amostradores (“leitura OK”), mostrando a linha de tendência dos valores, a equação de regressão e o coeficiente de determinação $R^2 = 0,961$ que evidenciou um bom ajuste entre a concentração acumulada do amostrador automático de NO_2 e a absorbância determinada a partir dos amostradores passivos.

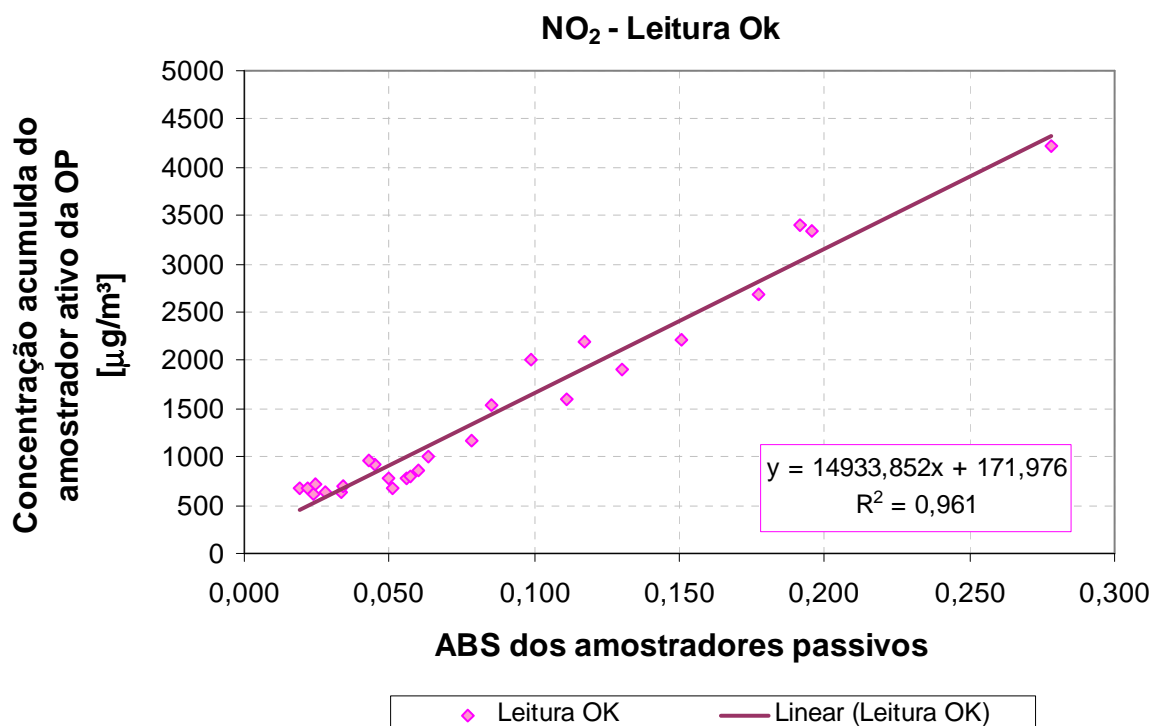


FIGURA 36 – FUNÇÃO DE REGRESSÃO ENTRE ABSORBÂNCIA E CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DE NO_2 DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

Equação de regressão $y = 14933,852 x + 171,98$ Eq 2.7

Onde:

y = Concentração calculada (C_c) em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

x = absorbância

Equação de regressão $C_c = 14933,852 * \text{ABS} + 171,98$ Eq 2.8

A partir da equação de regressão, tabularam-se os resultados descritos na TABELA 9.

TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO CALCULADA NO PERÍODO, DIÁRIA E MÉDIA DIÁRIA

Data	Tempo	ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Concentração (µg/m³)			Concentração calculada [µg/m³]		
					Acumulada		Média diária	(Cc = 14933,852 * ABS + 171,98)		
					No período	em 1 dia		No período	Diária	Média diária
Término	Dias	de 1 a 6 dias								
05/03/10	1	0,019	0,008	39,7	675,00	675,00	28,13	455,72	455,72	18,99
06/03/10	1	0,022	0,005	23,6	669,82	669,82	27,91	500,52	500,52	20,86
04/03/10	1	0,024	0,004	18,2	623,18	623,18	25,97	530,39	530,39	22,10
02/03/10	1	0,024	0,002	8,6	713,46	713,46	29,73	535,37	535,37	22,31
03/03/10	1	0,028	0,007	25,0	638,22	638,22	26,59	590,13	590,13	24,59
19/03/10	1	0,034	0,005	15,2	645,37	645,37	26,89	674,75	674,75	28,11
17/03/10	1	0,034	0,008	22,2	686,75	686,75	28,61	684,71	684,71	28,53
28/11/09	1	0,045	0,012	26,0	918,12	918,12	38,25	844,00	844,00	35,17
07/04/10	1	0,043	0,006	13,2	965,89	965,89	40,25	814,14	814,14	33,92
06/04/10	1	0,050	0,008	16,2	788,33	788,33	32,85	911,21	911,21	37,97
01/04/10	1	0,051	0,010	19,4	684,31	684,31	28,51	933,61	933,61	38,90
24/03/10	1	0,056	0,005	9,0	779,11	779,11	32,46	1003,30	1003,30	41,80
31/03/10	1	0,057	0,007	12,2	793,59	793,59	33,07	1023,21	1023,21	42,63
23/10/09	1	0,060	0,002	7,7	856,80	856,80	35,70	1068,01	1068,01	44,50
09/03/10	1	0,063	0,009	13,6	997,87	997,87	41,58	1117,79	1117,79	46,57
10/03/10	1	0,079	0,012	15,8	1172,24	1172,24	48,84	1346,78	1346,78	56,12
21/10/09	2	0,099	0,017	16,8	2009,47	1004,74	41,86	1650,43	825,22	34,38
29/10/09	2	0,085	0,025	2,5	1539,03	769,52	32,06	1441,36	720,68	30,03
27/05/10	2	0,111	0,017	15,3	1593,58	796,79	33,20	1834,62	917,31	38,22
26/03/10	2	0,131	0,006	4,9	1913,73	956,86	39,87	2120,85	1060,42	44,18
19/10/09	3	0,118	0,006	4,9	2190,05	730,02	30,42	1926,71	642,24	26,76
05/04/10	4	0,151	0,013	8,6	2206,60	551,65	22,99	2426,99	606,75	25,28
27/10/09	4	0,177	0,002	1,3	2677,04	669,26	27,89	2815,27	703,82	29,33
30/03/10	4	0,192	0,004	2,1	3401,22	850,31	35,43	3031,81	757,95	31,58
23/03/10	4	0,196	0,012	6,2	3342,91	835,73	34,82	3099,01	774,75	32,28
31/05/10	6	0,278	0,021	7,6	4222,47	703,74	29,32	4323,59	720,60	30,02

A concentração mínima calculada foi de $455,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em um dia de campanha e a máxima de $4313,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 6 dias de campanha, sendo a mínima concentração de $18,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de média diária e $56,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de máxima. A TABELA 9 mostra também o desvio padrão de cada campanha e o coeficiente de variação. O gráfico da FIGURA 37 mostra os máximos e mínimos desvios de cada campanha.

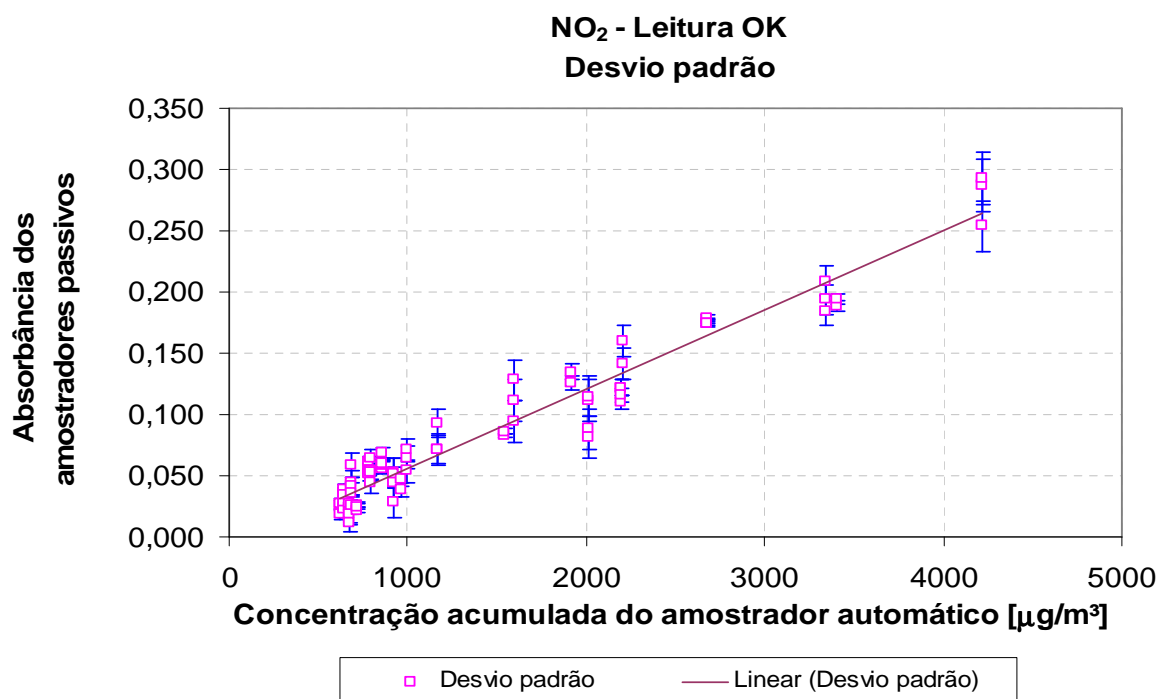


FIGURA 37 – DESVIO PADRÃO MÁXIMO E MÍNIMO DE CADA CAMPANHA

Observou-se que dos amostradores passivos expostos por um dia (24 horas), 18,7% tiveram um coeficiente de variação de 7,7 a 9,0%, 50,0% tiveram um coeficiente de variação de 12,2 a 19,4%, 25,0% tiveram um coeficiente de variação de 22,2 a 26,0% e os 6,3% restantes tiveram acima de 39%, em relação as leituras de absorção dos mesmos. A faixa de absorção foi de 0,019 a 0,079 e de concentração calculada de $623,2$ a $1172,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ conforme FIGURA 38. Cruz e Machado (2007) expuseram por 7 dias e tiveram como resultado 1,5 a 9,5% na faixa de concentração $8,1$ a $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Com exposição de dois dias apenas 50,0% tiveram coeficiente de variação de 2,5 a 4,9%. Coeficiente de variação de 4,9% para exposição de 3 dias. Em exposição de 4 dias 100% tiveram coeficiente de variação de 1,3 a 8,6%. A exposição de 6 dias gerou um coeficiente de variação de 7,6%.

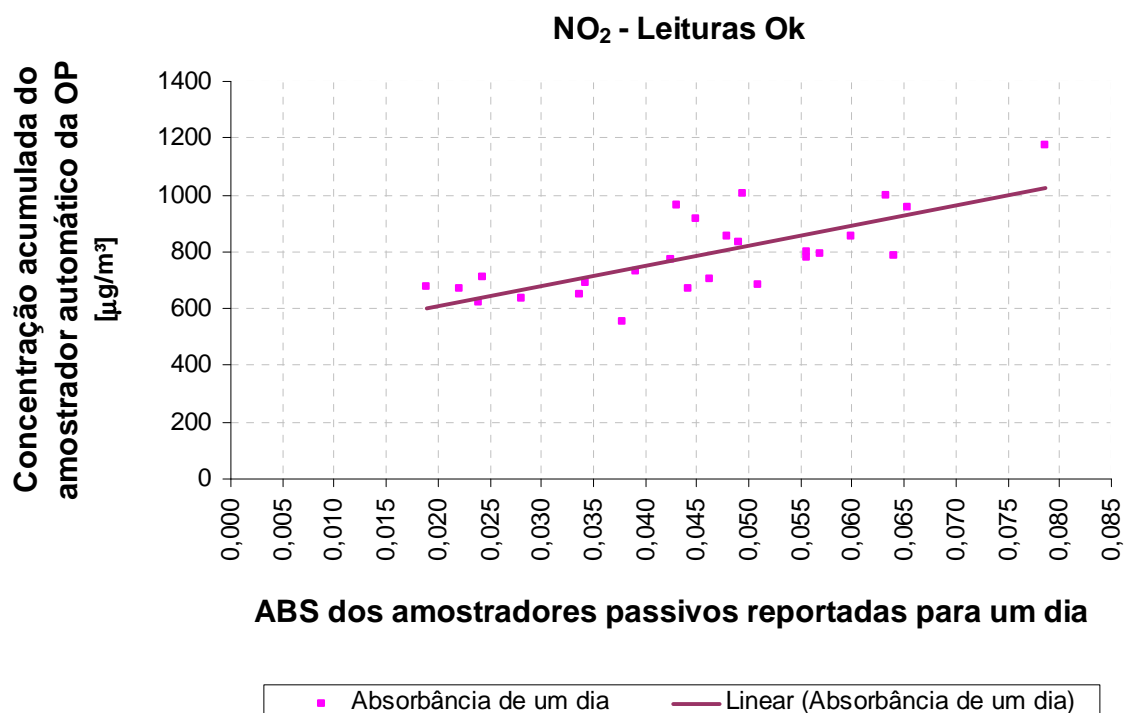


FIGURA 38 – FAIXA DE ABSORBÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS

A diferença entre as leituras da amostragem ativa e a calculada do amostrador passivo, no período de estudo variou entre $-10,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até $+9,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ conforme mostra o gráfico da FIGURA 39.

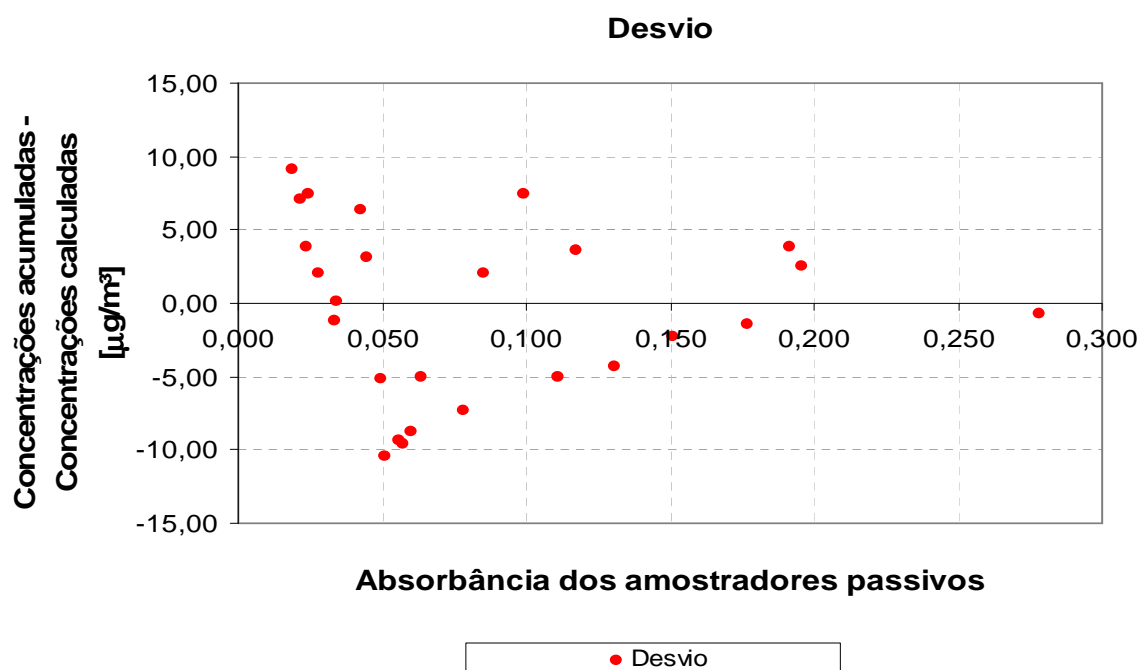


FIGURA 39 – DESVIO ENTRE AS CONTRAÇÕES ACUMULADAS DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO E AS CONCENTRAÇÕES CALCULADAS DOS AMOSTRADORES PASSIVOS

4.3 CAMPANHA DE O₃

Nas primeiras campanhas dos amostradores passivos na estação de monitoramento para determinação de O₃, de um a dois dias apresentaram baixa absorção de ozônio, não sendo o suficiente para se determinar na análise, obtendo-se zero de absorbância (0,000) no espectrofotômetro UV-VIS, da mesma forma que o amostrador do branco que ficou exposto fechado, sem contato com o ar atmosférico. A partir destas observações, decidiu-se modificar a montagem do amostrador. Retirou-se a membrana de poliéster ficando apenas a tela em aço, sendo que esta passou a ser a barreira contra turbulência, entrada de resíduos e insetos. Também se decidiu expor, por mais tempo, de 4 a 11 dias os amostradores.

Os amostradores para absorção de ozônio apresentados na FIGURA 40 foram expostos por sete dias (10 a 17/03/10) e não apresentaram uniformidade nas “leituras”, em absorbância, no comprimento de onda de 366 nm (espectrofotometria UV-VIS). Sendo (a) o amostrador do branco, usado como referência zero de ozônio, na calibração do espectrofotômetro em comprimento de onda 366 nm. Os amostradores ao final da exposição estavam: (b) e (d) com tela no final da exposição, (c) e (e) sem tela no final da exposição. Os números 110, 111, 112 e 60 foram usados como números de registros dos amostradores para o controle de exposição. A absorção de ozônio nos amostradores (b), (c), (d) e (e), evidenciou que a exposição direta (sem tela de aço) causou uma absorção maior de ozônio, no filtro, tanto visualmente como na leitura em absorbância.

O valor em absorbância do O₃ no amostrador (d) foi 7,5 vezes maior que (b), resultado incoerente para amostradores com as mesmas condições de exposição e tratamento (tempo de exposição, ambos com tela de aço inox para impedir turbulência durante a difusão do gás e procedimento de análise em laboratório).

No caso dos amostradores (c) e (e) a diferença foi de 1,5 vezes. Não foi possível precisar quando a tela de aço caiu destes dois amostradores. A diferença pode ser explicada pela própria turbulência do ar disperso e também pela tela de aço que caiu em tempos diferentes.

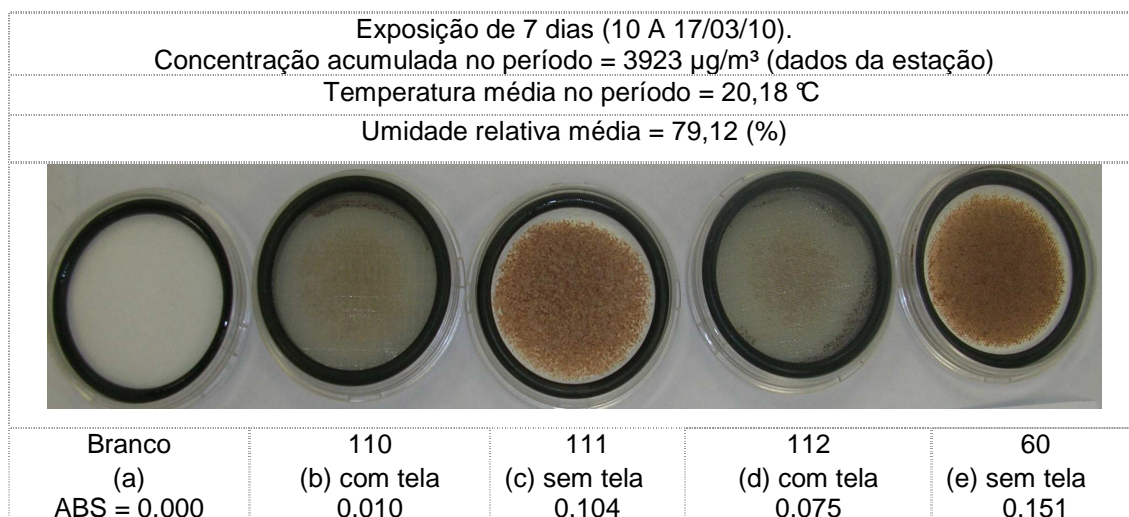


FIGURA 40 – AMOSTRADORES APÓS EXPOSIÇÃO DE SETE DIAS

Os amostradores de números 65 e 111 para absorção de ozônio, após exposição por um período de seis dias, resultaram em uma média de 0,045 de absorbância, FIGURA 41.

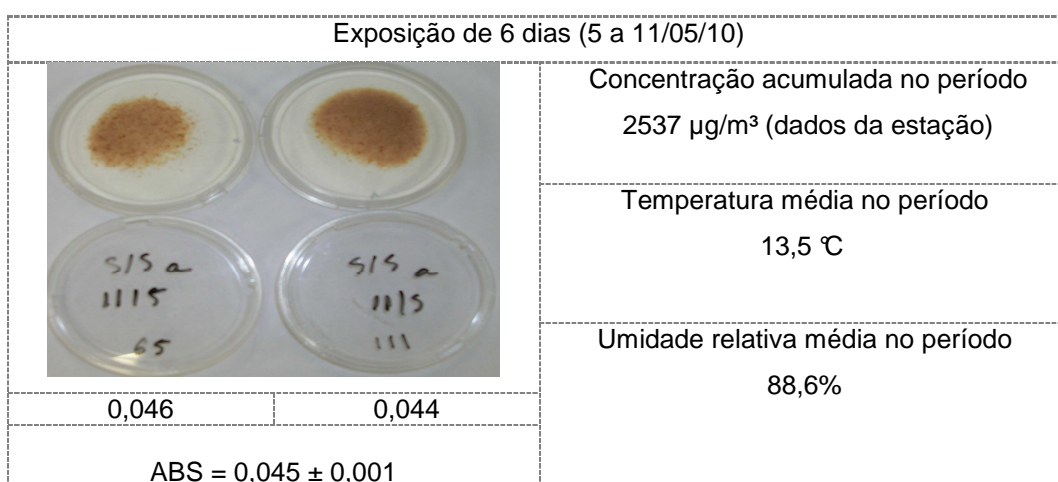
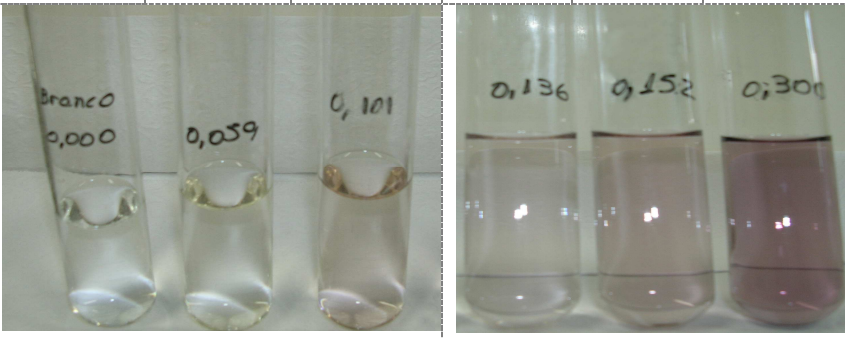


FIGURA 41 – EXPOSIÇÃO DE AMOSTRADORES PARA ABSORÇÃO DE OZÔNIO DURANTE O PERÍODO DE 6 DIAS.

Durante a análise em laboratório, utilizou-se KI (1%) como solução de análise. A FIGURA 42 mostra as variações de concentrações de acordo com a quantidade de ozônio absorvido, evidenciadas nas colorações das soluções (cor em tons de marrom).

Tempo de exposição (dias)					
	5	7	8	7	8
ABS: 0,000	0,059	0,101	0,136	0,152	0,300



Leitura Ok					
0,0	2193,1	2984,8	3307,3	2984,8	3307,3
Concentração acumulada no período [µg/m³]					

FIGURA 42 – VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÕES DE ACORDO COM A QUANTIDADE DE OZÔNIO ABSORVIDO.

O número de campanhas para O_3 , como comentado anteriormente, foi de trinta e nove, mas destes cinco não entraram nos dados, pelos seguintes motivos: houve queda da tela de aço e contato da tela com o filtro impregnado de solução absorvedora, provocando impregnação do poluente no mesmo, descaracterizando a forma de coleta proposta, FIGURA 43.


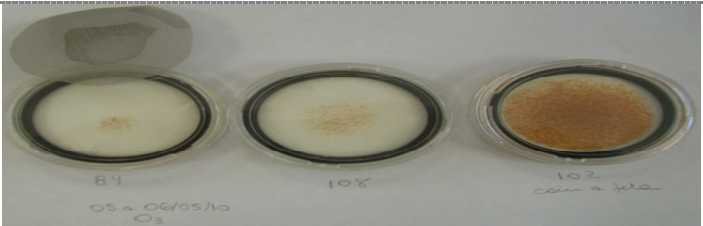
Tempo de exposição: 1 dia (05 a 06/05/10)		
Temperatura média = 16,9 °C		
Umidade relativa média = 96,90 %		
Tela colou no filtro (excluída)	Placa com tela de aço (operacional)	Caiu a tela (excluída)
		
		
ABS = 0,001	0,002	0,022
Concentração acumulada no período = 626 µg/m³		

FIGURA 43 – QUEDA DA TELA DE AÇO E CONTATO DA TELA COM O FILTRO IMPREGNADO DE SOLUÇÃO ABSORVEDORA

TABELA10 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O₃ (CONTINUA)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada [µg/m³]	Observações	Critérios de Leitura
1	74	3/3/2010	4/3/2010	1	0,012	0,008	0,001	12,5%	327,7		Leitura Ok
	76	3/3/2010	4/3/2010	1	0,004						Leitura Ok
2	62	4/3/2010	9/3/2010	5	0,055	0,002	0.000	0,0%	2105,2	Sem tela e filtro	sem tela
	64	4/3/2010	9/3/2010	5	0,024					sem tela	sem
	65	4/3/2010	9/3/2010	5	0,002						Leitura Ok
	66	4/3/2010	9/3/2010	5	0,002						Leitura Ok
3	77	5/3/2010	12/3/2010	7	0,041	0,021	0,017	79,7%	3048,9		Leitura Ok
	78	5/3/2010	12/3/2010	7	0,011						Leitura Ok
	79	5/3/2010	12/3/2010	7	0,012						Leitura Ok
4	84	6/3/2010	15/3/2010	9	0,010	0,010	0,001	10,0%	4622,5		Leitura Ok
	73	6/3/2010	15/3/2010	9	0,009						Leitura Ok
	83	6/3/2010	15/3/2010	9	0,011						Leitura Ok
5	101	8/3/2010	15/3/2010	7	0,012	0,043	0,052	121,9%	3560,6		Leitura Ok
	102	8/3/2010	15/3/2010	7	0,103						Leitura Ok
	104	8/3/2010	15/3/2010	7	0,013						Leitura Ok
6	106	9/3/2010	16/3/2010	7	0,024	0,015	0,008	54,5%	3663,8		Leitura Ok
	107	9/3/2010	16/3/2010	7	0,010						Leitura Ok
	108	9/3/2010	16/3/2010	7	0,010						Leitura Ok
7	110	10/3/2010	17/3/2010	7	0,010	0,043	0,046	108,2%	3923,0		Leitura Ok
	111	10/3/2010	17/3/2010	7	0,104					caiu a borracha	caiu borrac
	112	10/3/2010	17/3/2010	7	0,075						Leitura Ok
	60	10/3/2010	17/3/2010	7	0,151					caiu a borracha	caiu borrac
8	61	12/3/2010	23/3/2010	11	0,007	0,01	0,000	0.0%	6248,4	caiu tela	caiu a tela
	62	12/3/2010	23/3/2010	11	0,010						Leitura Ok
	63	12/3/2010	23/3/2010	11	0,010						Leitura Ok

* A = marcação do amostrador com letra

*(ABS) = absorbância em parênteses significa “problema na exposição do amostrador.

EOP = Estação Ouvidor pardinho

TABELA 10 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O₃ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada [µg/m³]	Observações	Critérios de Leitura
9	64	16/3/2010	23/3/2010	7	0,045	0,017	0,002	12,1%	3771,0	caiu a tela	caiu a tela
	65	16/3/2010	23/3/2010	7	0,023						Leitura Ok
	66	16/3/2010	23/3/2010	7	0,026						Leitura Ok
10	52	17/3/2010	24/3/2010	7	0,007	0,008	0,003	37,5%	3501,2		Leitura Ok
	75	17/3/2010	24/3/2010	7	0,012						Leitura Ok
	76	17/3/2010	24/3/2010	7	0,005						Leitura Ok
11	102	18/3/2010	26/3/2010	8	0,002	0,001	0,001	75,0%	3699,7		Leitura Ok
	103	18/3/2010	26/3/2010	8	0,001						Leitura Ok
	104	18/3/2010	26/3/2010	8	0,001						Leitura Ok
12	67	19/3/2010	26/3/2010	7	0,006	0,004	0,002	54,5%	3109,2		Leitura Ok
	77	19/3/2010	26/3/2010	7	0,003						Leitura Ok
	78	19/3/2010	26/3/2010	7	0,002						Leitura Ok
13	106	23/3/2010	30/3/2010	7	0,004	0,004	0,001	27,3%	2255,5		Leitura Ok
	107	23/3/2010	30/3/2010	7	0,003						Leitura Ok
	108	23/3/2010	30/3/2010	7	0,004						Leitura Ok
14	68	24/3/2010	31/3/2010	7	0,016	0,013	0,004	31,6%	2469,4		Leitura Ok
	69	24/3/2010	31/3/2010	7	0,014						Leitura Ok
	101	24/3/2010	31/3/2010	7	0,008						Leitura Ok
15	84	26/3/2010	5/4/2010	10	0,037				4503,4	semi aberta	semi abert
	79	26/3/2010	5/4/2010	10	0,123					caiu tela	caiu tela
16	73	30/3/2010	6/4/2010	7	0,013	0,036	0,020	55,0%	3697,0		Leitura Ok
	83	30/3/2010	6/4/2010	7	0,049						Leitura Ok
	111	30/3/2010	6/4/2010	7	0,047						Leitura Ok
17	102	31/3/2010	7/4/2010	7	0,018	0,055	0,064	115,7%	3365,0		Leitura Ok
	126	31/3/2010	7/4/2010	7	0,129						Leitura Ok
	127	31/3/2010	7/4/2010	7	0,019						Leitura Ok

TABELA 10 – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O₃ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorvância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada [µg/m³]	Observações	Critérios de Leitura
18	5	28/4/2010	30/4/2010	2	0,002	0,002	0,001	66,7%	788,5		Leitura Ok
	6	28/4/2010	30/4/2010	2	0,001						Leitura Ok
19	128	28/4/2010	3/5/2010	5	0,066				2481,1	semi aberta	semi abert
	25	28/4/2010	3/5/2010	5	0,167					caiu tela	caiu tela
	8	28/4/2010	3/5/2010	5	0,038	0,024	0,021	87,5%			Leitura Ok
	18	28/4/2010	3/5/2010	5	0,009						Leitura Ok
20	35	28/4/2010	4/5/2010	6	0,013	0,021	0,011	52,4%	2801,0		Leitura Ok
	21	28/4/2010	4/5/2010	6	0,029						Leitura Ok
21	22	28/4/2010	5/5/2010	7	0,055	0,063	0,011	17,6%	3269,3		Leitura Ok
	29	28/4/2010	5/5/2010	7	0,070						Leitura Ok
22	26	28/4/2010	6/5/2010	8	0,114	0,032			3940,7	tela colou no filtro	tela colou
	27	28/4/2010	6/5/2010	8	0,032					placa única	placa única
23	30	28/4/2010	7/5/2010	9	0,017	0,018	0,001	5,6%	4244,0		Leitura Ok
	34	28/4/2010	7/5/2010	9	0,019						Leitura Ok
24	125	5/5/2010	7/5/2010	2	0,000	0,001	0,001	200,0%	1042,6		Leitura Ok
	81	5/5/2010	7/5/2010	2	0,001						Leitura Ok
25	103	5/5/2010	10/5/2010	5	0,059	0,054	0,008	15,0%	2193,1		Leitura Ok
	85	5/5/2010	10/5/2010	5	0,048						Leitura Ok
26	53	5/5/2010	11/5/2010	6	0,046	0,045	0,001	2,2%	2537,1		Leitura Ok
	111	5/5/2010	11/5/2010	6	0,044						Leitura Ok
27	78	5/5/2010	12/5/2010	7	0,152	0,127	0,036	28,5%	2984,8		Leitura Ok
	126	5/5/2010	12/5/2010	7	0,101						Leitura Ok
28	127	5/5/2010	13/5/2010	8	0,300	0,218	0,116	53,2%	3307,3		Leitura Ok
	A	5/5/2010	13/5/2010	8	0,136						Leitura Ok
29	84	5/5/2010	6/5/2010	1	0,001	0,002	0,001	66,7%	626,3		Leitura Ok
	108	5/5/2010	6/5/2010	1	0,002						Leitura Ok

TABELA – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O₃ (CONTINUAÇÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada [µg/m³]	Observações	Critérios de Leitura
30	104	6/5/2010	10/5/2010	4	0,042	0,035	0,001	2,9%	1602,4		Leitura Ok
	110	6/5/2010	10/5/2010	4	0,028						Leitura Ok
31	75	11/5/2010	14/5/2010	3	0,059	0,052	0,011	21,3%	1045,5		Leitura Ok
	76	11/5/2010	14/5/2010	3	0,038						Leitura Ok
	77	11/5/2010	14/5/2010	3	0,058						Leitura Ok
32	22	19/5/2010	24/5/2010	5	0,002	0,002	0,001	42,9%	2037,9		Leitura Ok
	24	19/5/2010	24/5/2010	5	0,003						Leitura Ok
	26	19/5/2010	24/5/2010	5	0,002						Leitura Ok
33	21	19/5/2010	25/5/2010	6	0,005	0,004	0,001	25,0%	2186,1		Leitura Ok
	27	19/5/2010	25/5/2010	6	0,004						Leitura Ok
	25	19/5/2010	25/5/2010	6	0,003						Leitura Ok
34	65	20/5/2010	24/5/2010	4	0,007	0,054	0,001	1,9%	1848,2		Leitura Ok
	75	20/5/2010	24/5/2010	4	0,212					caiu a tela	caiu a tela
	78	20/5/2010	24/5/2010	4	0,005						Leitura Ok
	111	20/5/2010	24/5/2010	4	0,006						Leitura Ok
	126	20/5/2010	24/5/2010	4	0,005						Leitura Ok
	127	20/5/2010	24/5/2010	4	0,004						Leitura Ok
35	85	25/5/2010	27/5/2010	2	0,001	0,001	0,001	75,0%	622,3		Leitura Ok
	103	25/5/2010	27/5/2010	2	0,002						Leitura Ok
	104	25/5/2010	27/5/2010	2	0,001						Leitura Ok
36	30	25/5/2010	31/5/2010	6	0,109	0,11	0,01	9,1%	2127,4		Leitura Ok
	76	25/5/2010	31/5/2010	6	0,304					caiu a tela	caiu a tela
	101	25/5/2010	31/5/2010	6	0,120						Leitura Ok
	125	25/5/2010	31/5/2010	6	0,101						Leitura Ok
37	60	7/4/2010	9/4/2010	2	0,001	0,002	0,001	66,7%	597,8		Leitura Ok
	64	7/4/2010	9/4/2010	2	0,002						Leitura Ok

TABELA – RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE O₃ (CONCLUSÃO)

Nº de campanhas	Amostrador	Data Início	Data Término	Tempo Dias	Absorbância ABS	Média ABS	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Concentração acumulada [µg/m³]	Observações	Crítérios de Leitura
38	66	8/5/2010	9/5/2010	1	0,001	0,001			476,4	placa única	placa única
39	106	8/4/2010	9/4/2010	1	0,001	0,001			317,8	placa única	placa única

Com a FIGURA 44, verificou-se que não há correlação entre a concentração acumulada e a determinação da absorção do O_3 no amostrador. Os pontos em amarelo são campanhas em que, após a exposição de dois ou mais amostradores, por motivos de contato da membrana com o filtro ocasionando contato direto da solução absorvedora com o ar atmosférico ou má vedação do anel de borracha, restou um único amostrador, também chamado de “placa”. Para esta situação denominou-se “Leitura Placa única”. E para os casos em que houve duas ou mais placas no final da mesma campanha, podendo realizar a média dos resultados das análises dos filtros impregnados com o poluente, ou seja, comparar resultados (média e desvio padrão) denominou-se “Leitura OK”.

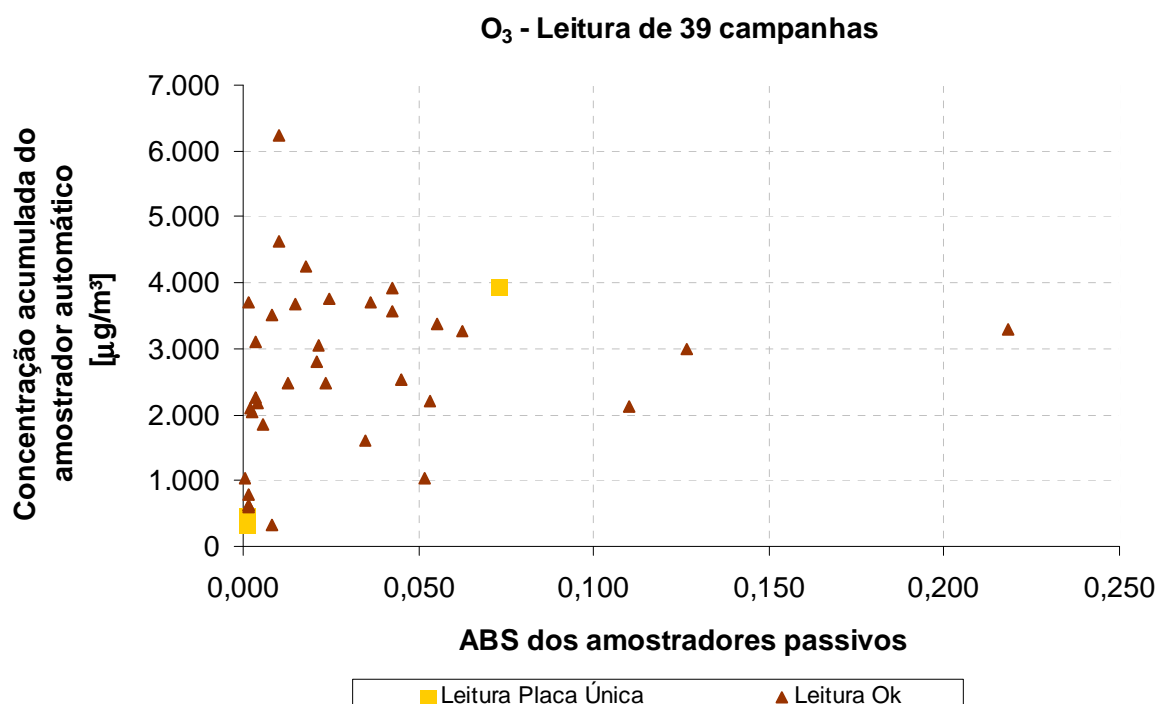


FIGURA 44 – CORRELAÇÃO ENTRE A ABSORBÂNCIA DOS AMOSTRADORES PASSIVOS EM 39 CAMPANHAS E A CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

Faz-se importante o entendimento deste procedimento, pois para o prosseguimento do estudo, algumas considerações foram estabelecidas. Como não se tinha possibilidade de comparação das leituras do resultado de apenas uma placa, estas não participaram da determinação da curva de correlação. Das trinta e nove campanhas, quatro foram eliminadas.

A FIGURA 45 demonstra que ao se retirar as campanhas de “Placa Única”, os pontos com “Leitura OK” estão desalinhados e evidencia a não correlação entre a concentração acumulada de O_3 e a absorbância determinada a partir dos amostradores passivos, através da linha de tendência dos valores, da equação de correlação e do coeficiente de determinação $R^2 = 0,019$.

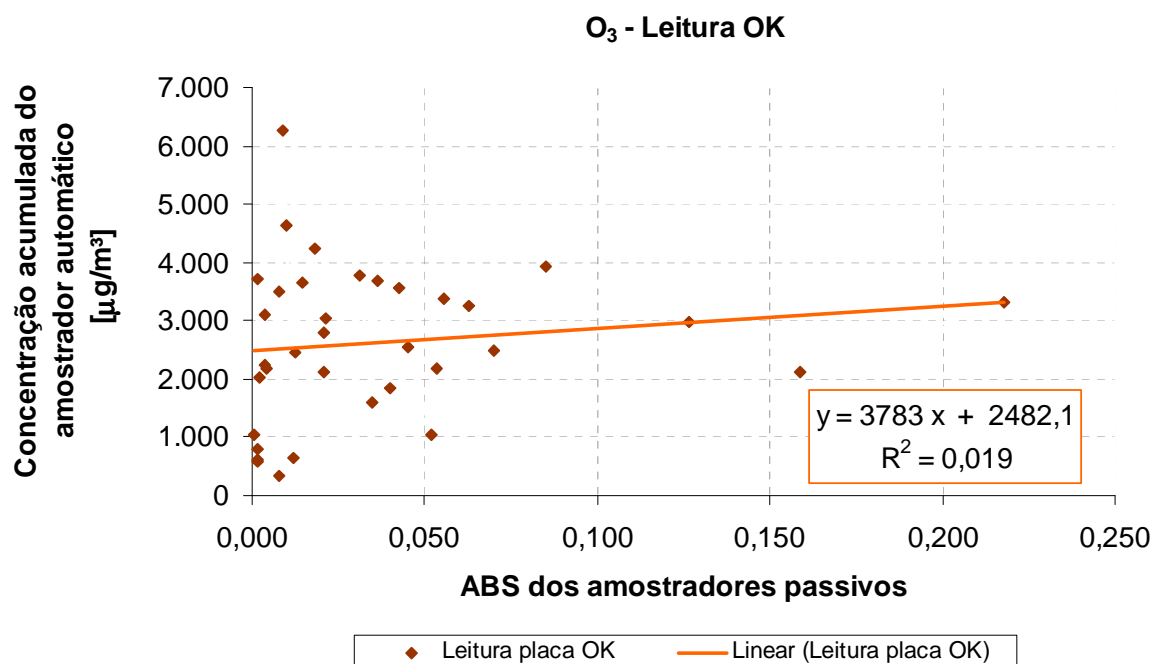


FIGURA 45 – FUNÇÃO DE REGRESSÃO ENTRE ABSORBÂNCIA E CONCENTRAÇÃO ACUMULADA DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.

A figura demonstra que mesmo ao se retirar as três campanhas de “Placa única”, os pontos não estão correlacionados, portanto, verifica-se que o amostrador passivo não conseguiu caracterizar a absorção “efetiva” do poluente O_3 . A equação da reta apresentou um $R^2 = 0,019$, não evidenciando correlação.

Em trabalhos pesquisados, a determinação de ozônio foi realizada por cromatografia gasosa (CRUZ e CAMPOS, 2007) e Quimiluminescência (IAP, 2009), diferentemente deste trabalho. Esta diferença de metodologia pode ser uma das causas da não obtenção de resultados positivos.

Observou-se a sensibilidade à luz da solução reagente com o ozônio, a leitura tinha que ser efetuada rapidamente no espectrofotômetro, porque a solução perdia a intensidade da cor muito rápida.

O tempo de exposição não foi adequado, ou seja, da permanência dos amostradores na estação OP. Outra possibilidade da falta de correlação pode ser

devida ao fato de expor o filtro úmido com a solução absorvente. Esta umidade do filtro com a umidade relativa do ar acima dos 82%, no período de exposição, não deixava ocorrer a absorção do ozônio.

A temperatura e o sol são, também, fatores importantes na ocorrência do ozônio. O período de out./09 a maio/10 teve uma temperatura média máxima de 21,0 °C e a máxima temperatura foi de 34 °C em nove mbro. Segundo Maia e Oliveira (2010), a formação de ozônio raramente ocorre abaixo de 21 °C, enquanto em torno de 32 °C a probabilidade passa a ser de 50 %.

5 CONCLUSÃO

A pesquisa aqui desenvolvida e apresentada representa uma aplicação à escala urbana, industrial, campo e em ambientes internos. O método de amostragem passiva por difusão revelou ser vantajoso, no cumprimento do objetivo pretendido nos seguintes objetivos específicos: construção do amostrador passivo, identificação do tempo de exposição, construção da função de ajuste e validação do amostrador.

Apesar de não ser possível a identificação dos momentos de máximas concentrações em tempo “real”, o trabalho demonstrou um bom exemplo da importância desta metodologia e da sua fácil aplicabilidade, na obtenção de concentrações médias em período de um ou mais dias.

Como primeiro item, construir um modelo de amostrador passivo do tipo emblema, o estudo teve o interesse em dois poluentes, dióxido de nitrogênio e ozônio, que contribuem para doenças do aparelho respiratório entre outros. O amostrador passivo pode contribuir para o delineamento de propostas na realização de séries históricas, inventários, enfim, no diagnóstico, através da informação sobre as concentrações, como base para implantação corretiva ou preventiva de ações em curto, médio e longo prazo, podendo colaborar com a rede de monitoramento de qualidade ar dos municípios. Em municípios que não contam com qualquer tipo de monitoramento, o amostrador passivo pode cumprir um papel importante nesse diagnóstico, ou seja, no levantamento espacial de locais sem histórico de monitoramento da qualidade do ar, revelando as concentrações, o transporte e diluição no processo de dispersão dos poluentes. Inclusive, traçar um paralelo com dados estatísticos de regiões que tenham elevados casos de crianças e idosos com problemas respiratórios, por exemplo.

As concentrações de dióxido de nitrogênio como de ozônio, variam muito ao longo do dia, como se verifica ao consultar relatórios de qualidade do ar e, para se determinar o menor tempo com boa resposta, as campanhas foram realizadas com tempo de amostragem diferentes, buscando atingir ao segundo objetivo. Em 68,7% dos amostradores passivos para determinação de NO₂ expostos por 24 horas foi constatado um desvio padrão de 7,7 a 19,4% nas faixas de absorbância 0,019 a 0,079 e de concentração calculada de 623,2 a 1172,2 µg/m³.

Foi possível estabelecer o efeito da poluição devido às emissões veiculares (NO_2) em decorrência da queima de combustível fóssil, podendo associar ou não, a produção de O_3 através do fenômeno fotoquímico. A rosa dos ventos evidenciou que a direção do vento, nesse período, foi na maior parte do tempo de leste e nas vezes em que a concentração horária apresentou qualidade do ar regular a direção do vento, em torno de 46%, era sudoeste para o NO_2 , enquanto para o O_3 , em torno de 38%, tanto para noroeste como para nordeste.

Com relação ao terceiro objetivo, a função de regressão foi construída para os poluentes NO_2 e O_3 . Os resultados mostraram um bom ajuste ($R^2 = 0,961$) para NO_2 e a partir da equação de regressão foram calculadas a concentração média diária mínima de $18,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de $56,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a estação mediu concentração média diária mínima de $28,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de $48,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com desvio padrão de 48% e 13%, respectivamente. A diferença entre as leituras da amostragem ativa e a calculada do amostrador passivo, no período de estudo variou entre $-10,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até $+9,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No entanto, uma função de regressão entre absorvância e concentração acumulada do ozônio não pode ser obtida, necessitando de novos testes. Neste caso, a amostragem passiva para o ozônio deveria ser realizada por um tempo mais longo o suficiente para conseguir capturar uma quantidade de amostra, mensurável no processo analítico.

O uso do amostrador passivo para determinação de poluição por NO_2 mostrou-se válido quanto à possibilidade de aplicação em novos pontos a serem ampliados na rede de monitoramento, na avaliação de pontos suspeitos de poluição, em outras cidades e locais afastados, atingindo-se o 4.º objetivo em relação ao NO_2 .

Os custos do monitoramento e das análises com este amostrador mostram-se baixos. As placas de Petri e os reagentes das análises são normalmente utilizados em laboratórios, sendo o NEDA (N-(1-naftil –etilenodiamina) o reagente de maior custo, no entanto um frasco de 5 g pode ser utilizado para aproximadamente 5000 análises.

Este tipo de amostrador foi eficiente na obtenção de resultados confiáveis para o fim proposto, principalmente considerando o fato do Estado do Paraná ter um déficit no monitoramento da qualidade do ar, contando apenas com monitoramento em três cidades: em Curitiba, em Araucária e em Colombo.

5.1 RECOMENDAÇÕES

Trabalhar com o tempo de exposição para as determinações de NO_2 e O_3 , verificando o limite máximo de absorção dos poluentes num intervalo de tempo, diferente desta pesquisa, principalmente para o ozônio. Também, com volumes diferentes da solução absorvedora no filtro de papel, relacionando com a concentração e o tempo de exposição, buscando maior eficiência. O volume de 1 mL de solução absorvedora provocou, em algumas campanhas, o umedecimento da membrana e da tela dos amostradores, causando erro na leitura por ocasionar contato direto com o poluente da atmosfera e, conseqüentemente, perda de informação.

Secar o filtro de papel impregnado com a solução absorvedora, principalmente na determinação do O_3 , como indicado por BAUMBACH (1998). Como verificado, no período de exposição, a umidade relativa média do ar ficou acima de 82% e pode ter influenciado na absorção do ozônio. Pode-se verificar o mesmo para o dióxido de nitrogênio, com o intuito de melhorar a eficiência do amostrador.

A membrana utilizada era muito maleável e podia facilmente entrar em contato com o filtro impregnado com a solução absorvedora. Neste caso, o procedimento foi substituir o amostrador por outro, ocasionando perdas de reagentes, filtros e tempo de análise. Portanto, para um próximo trabalho, realizar um paralelo com dois ou mais tipos de membrana ou utilizar a tela de aço inox com malha mais fechada e experimentar sem a membrana observando se ocorre influência da turbulência do ar na absorção do poluente, para o NO_2 . Para o O_3 pode-se experimentar uma tela de aço inox com malha mais aberta e observar a influência da turbulência.

A fixação do conjunto tela e membrana devem ser melhoradas para evitar que se percam campanhas, pelo caimento das mesmas durante a exposição.

Para uma pesquisa futura realizar em paralelo estudo com outros modelos de amostradores para se compreender e criar correlações, principalmente na determinação do ozônio.

Realizar simultaneamente pesquisa com campanhas além do ponto de estudo, nas vizinhanças, traçando um perfil da área, para melhor conhecimento do comportamento das emissões locais e o potencial de dispersão.

REFERÊNCIAS

- ANDRÉ, P. A. **Monitoramento ambiental**. Disponível:
em:<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=legislacao-ambiental-nao-incorpora-descobertas-cientificas-dos-ultimos-20-anos&id=010125080912>>. Acesso em: 26/11/09.
- ATKINSON, P. W. **Físico-química: fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000:
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAUMBACH, G. **Air Quality Control**. 1 ed. Stuttgart: Springer, 1998.
- _____, HARTMANN, METEZ, VOGT. **Beschreibung der passivsmmel-methoden zur bestimmung der SO₂-, NO₂-, und O₃ – konzentationen in der auBenluft**. 1998.
- BRITO, H.P. **Análise das emissões atmosféricas geradas por veículos automotores em Natal – RN**, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade federal do RN).
- BOUBEL, R.W. et al., **Fundamentals of air pollution**, 3 ed, 1994, Academic Press.
- BUENO, F. S. **Dicionário escolar da língua portuguesa**. 9 ed. Rio de Janeiro: FENAME, 1975.
- CAMPOS, V. P. et al. **Monitoramento atmosférico passivo SO₂, NO₂, e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental**. Quím. Nova vol. 29 n.º 4. São Paulo, July/Aug. 2006.
- CARVALHO, V. S. B.; CALVACANTI, P. M. P. S. **Formação de ozônio troposférico na região de Macaé – RJ**. XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Fortaleza, 2004.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D.; **Standard methods examination of water and wastewater**. 20th ed, Managing editor, 1998.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, **CETESB. Qualidade do ar** – informações. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp>. Acesso em: 20/02/10.

_____. **Ar – emissão veicular**. Disponível em: Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/introducao2.asp>>. Acesso em: 10/02/10.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **CONAMA 03/1990**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em: 02/02/2009.

_____. **CONAMA 03/1990**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 20/07/2010.

CRESPO, A. A. **Estatística: Fácil**. Ed. 17. Saraiva, 2001.

CRUZ, I. P. S.; CAMPOS, V. P. **Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. aplicação ao SO₂**. Quim. Nova, vol. 25, n.º. 3, 406-411, 2002.

_____. **Validação em campo de amostradores passivos para NO₂, SO₂ e H₂S em área de influência industrial**. 30a Reunião Anual da Sociedade de Brasileira de Química, 2007.

_____. **Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico**. Quím. Nova, Vol. 31 N°5, 1180-1189, 2008.

DANNI-OLIVEIRA, I. M. **Poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana**. R. RA E GA, Curitiba, n. 15, p. 107-120, 2008. Editora UFPR

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Signus Editora, 2000.

DEPARTAMENTO DE TRÂNSITO DO PARANÁ, **DETRAN/PR - Estatística de transito**. Disponível em: <<http://www.detran.pr.gov.br/arquivos/File/estatisticasdetransito/frotadeveiculoscadastradospr/2009/frotaveiculomunicipiodezembro.pdf>>. Acesso em 02/02/2009.

ESTADAO. **60% dos paulistas vivem em área saturada de poluição veicular**, por Fernanda Aranda. Disponível em:

<http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20090818/not_imp420427,0.php>.
Acesso em: 19/08/10.

FELDMANN, F. **Transporte sustentável** – por Liliam Quintanilha. Revista Meio Ambiente Industrial, p.23. Ano XII, ed. 71, Jan/Fev. 2008.

FICK, A. E. **Biografia**. Disponível em:
<<http://www.dec.ufcg.edu.br/biografias/AdolEuge.html>>. Acesso em: 28/08/09.

GAZETA DO POVO. **Doenças ligadas a qualidade do ar**. Disponível em:
<<http://www.gazetadopovo.com.br/vidaecidadania/conteudo.phtml?tl=1&id=911741&tit=Doencas-ligadas-a-qualidade-do-do-ar-matam-800-mil-ao-ano>>. Acesso em: 20/08/2010.

GODISH, T. **Air quality**. 4ª ed. Florida: Lewis Publishers, 2004.

GODOI, R. **Pesquisa investiga relação entre qualidade do ar nas escolas e doenças respiratórias nas crianças**. Disponível em:
<<http://www.ufpr.br/adm/templates/index.php?template=2&Cod=6531>>. Acesso em: 20/07/10.

GUERRA, M. J.; DONAIRE, D. **Estatística indutiva - teoria e aplicações**. Editora: Livraria Ciência e Tecnologia.

Health Evidence Network, HEN. Efeito da poluição atmosférica em crianças, 2005. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/en/what-we-do/data-and-evidence/health-evidence-network-hen/publications/hen-summaries-of-network-members-reports/what-are-the-effects-of-air-pollution-on-childrens-health-and-development>>. Acesso em: 25/11/10.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, **IBAMA**. Disponível em:
<http://www.ibama.gov.br/institucional/historico>>. Acesso em: 10/11/2010.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, **IAP**. **Monitoramento da qualidade do ar de 2008**. Disponível em:
<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Relatorio_da_Qualidade_do_Ar_na_RMC_2008.pdf>. Acesso em: 14/04/10.

_____. **Relatório da qualidade do ar de 2008.** Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/programas_e_projetos/relatorios/RELATORIO_AR_2008.pdf>. Acesso em: 20/08/10.

_____. **Relatório da qualidade do ar de 2009.** Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/programas_e_projetos/relatorios/Relatorio_da_Qualidade_do_Ar_na_RMC_2009.pdf>. Acesso em: 02/10/10.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, **IBGE - Estimativa das populações.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2008/POP2008_DOU.pdf>. Acesso em: 02/02/10.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO, **LACTEC.** Disponível em: <<http://www.lactec.org.br/pt/>>. Acesso em: 05/05/10.

INTERNATIONAL PLANT PROTECTION CONVENTIONHTTP – IPCC. **Ar.** Disponível em: <www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf>. acesso em: 15/10/10.

KAWANO, M. **Desenvolvimento, validação e aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos.** Santa Catarina – SC, 2003. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia ambiental Universidade Federal de Santa Catarina – SC).

LEI ESTADUAL 13806/02. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=919>. Acesso em: 02/05/2010.

MACINTYRE, A. J. **Ventilação industrial e controle da poluição.** 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

MAIA, L. F. P. G.; OLIVEIRA, V. **Avaliação das concentrações de ozônio na cidade do Rio de Janeiro empregando o método dos tubos passivos. Estudo de Dimensionamento da Rede de Qualidade do Ar da. Cidade do Rio de Janeiro – Parte II,** 1999. Disponível em: <<http://www.cbmet.com/cbm-files/13-7033815ddf777854d34081f6318746f2.pdf>>. Acesso em: 10/01/10.

MAPA DE CURITIBA. **RUAS: Praça Ouvidor Pardinho.** Disponível em: <<http://www.curitiba-parana.net/mapas/centro-interativo.htm>>. Acesso em: 29/03/10.

MARTINS, I. D. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na região metropolitana de São Paulo**. São Paulo – SP, 2006. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo – SP).

MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. **Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de nitrogênio**. Quím. Nova, Vol. 29, n.º. 2, 365-367, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, **MMA** -. Disponível em: <<http://www.meioambiente.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=88>>. Acesso em: 27/11/09.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: padronização, preparação, purificação**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

MOTA, S. **Introdução a engenharia ambiental**. 4 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2008.

OLIVEIRA, J. L. F. **Poluição do ar e o setor de transportes rodoviários na cidade do Rio de Janeiro**. X Congresso Brasileiro de Meteorologia e VII Congresso da Flismet, 1998.

OLIVEIRA JR, J. F.; PIMENTEL, L. C. G.; LANDAU, L. **Critérios de estabilidade atmosférica para a região da central nuclear almirante Álvaro alberto, Angra dos Reis – RJ**. Rev. bras. meteorol. vol.25 n.º.2, São Paulo, 2010.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE, **OPAS**. Disponível em: <<http://www.opas.org.br/saude/link.cfm>>. acesso em: 25/05/10.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS, IPCC. **Ar**. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf>. Acesso em: 18/10/10.

PALMES, E.D.; LINDENBOOM, R. H. **Ohm's law, fickes law, and diffusion samplers for gases**. New York University Medical Center, Institute of Environmental Medicine, 550 First Avenue, New York, New York 10016.

PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A.; DASGUPTA, P. K. **Gota suspensa para avaliação de aldeído total no ar interno e externo do ambiente.** Quim. Nova, Vol. 24, No. 4, 443-448, 2001.

PORFIRIO, M. **Proposta mercadológica para o monitoramento de gases poluentes derivados de veículos automotores em centros urbanos.** . Brasília:-DF, 2008. Dissertação (Mestrado em Transportes – Universidade de Brasília – DF).

PRETTO, A.; GATTI, L. V.; YAMAZAKI, A.; ALVIM, D. S.; ANDRADE, M. F.; MARTINS, L. D.; GUARDANI, M. L. ALVARES JR, O. M. A.; MARTINS, M. H. R.B. **Principais Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) emitidos por fontes móveis na Cidade de São Paulo.** 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

PREFEITURA, **de Curitiba.** Disponível em:
<http://ippucnet.ippuc.org.br/bancodedados/curitibaemdados/curitiba_em_dados_pesquisa.asp>. Acesso em: 02/04/10

_____. **Curitiba.** Disponível em:
<<http://www.curitiba.pr.gov.br/publico/cidade.aspx?id=145&servico=39>>. Acesso em 02/04/10.

_____. **População de Curitiba.** Disponível em:
<<http://www.curitiba.pr.gov.br/publico/noticia.aspx?codigo=17351&Dia-sem-Carro%3A-frota-em-Curitiba-cresce-mais-que-a-popula%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 18/08/10.

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE, **QUALAR.** Disponível em:
<<http://www.qualar.org/?page=5&subpage=3>>. Acesso em: 04/02/10.

RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. **Efeitos das queimadas na saúde humana. Estudos avançados.** vol.16, no.44, São Paulo, Jan./Apr, 2002.

RIBEIRO, S. K. **Transporte sustentável** – por Liliam Quintanilha. Revista Meio Ambiente Industrial, p23. Ano XII, ed 71, Jan/Fev 2008.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SALDIVA, P. **Mudanças climáticas.** Disponível em:

<<http://www.mudancasclimaticas.andi.org.br/content/paulo-saldiva>>. Acesso em: 21/08/10

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, **SEMA/PR - RESOLUÇÃO Nº 054/06**-. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/resolucoes/resolucao_sema_54_2006_criterios_para_controle_qualidade_ar.pdf>. Acesso em: 03/05/2101.

SILVA, S. T. **A proteção da qualidade do ar**. França, 1997, Tese de doutorado (Doutorado em Direito Ambiental na Universidade de Paris I – França).

SISTEMA METEOROLÓGICO DO PARANÁ, **SIMEPAR** -. Disponível em: <http://www.simepar.br/tempo/clima/aviso_primavera2009.html>. Acesso em: 20/07/10.

SMOG em Curitiba. **Dia sem carro**. Disponível em: <<http://www.curitiba.pr.gov.br/publico/noticia.aspx?codigo=17351&Dia-sem-Carro%3A-frota-em-Curitiba-cresce-mais-que-a-popula%C3%A7%C3%A3o>>. Disponível em: 18/08/10.

_____. **Poluição ambiente**. Disponível em: <http://www.prof2000.pt/users/ambiente_global/air/gases.html>. Acesso em: 18/08/10.

TRESMONDI, A. C. C. L. **Qualidade do ar na Área de Influência do Pólo Industrial de Paulínia – SP: 2000-2002**. Campinas – SP, 2003. Tese de doutorado (Doutorado em Processos Químicos – Universidade Estadual de Campinas).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **USEPA: Sodium arsenite method for the determination of nitrogen in the atmosphere. EPA designated equivalent method Nº EQN-1277-026**. December 1977.

UGUCIONE, C.; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A. **Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de c-18**. Quím. Nova, Vol.25, n.º.3, São Paulo, May 2002.